

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192252

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 D 401/04	2 3 9	7602-4C		
A 01 N 43/60		9159-4H		
43/84	1 0 1	9159-4H		
C 07 D 401/14	2 3 9	7602-4C		
405/14	2 3 9	7602-4C		

審査請求 未請求 請求項の数2(全43頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-235027

(22)出願日 平成5年(1993)9月21日

(31)優先権主張番号 特願平4-253064

(32)優先日 平4(1992)9月22日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72)発明者 佐藤 純

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工
業株式会社中央研究所内

(72)発明者 近藤 康夫

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工
業株式会社中央研究所内

(72)発明者 工藤 佳宏

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工
業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

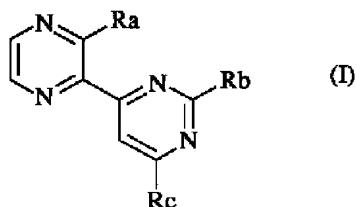
(54)【発明の名称】ピラジン誘導体および除草剤

(57)【要約】

として有用である。

【構成】式(I)

【化1】



〔式中、R_aは水素、ハロゲン、アルコキシ、アルキルアミノ、アルキルまたはハロアルキルを表し、R_bは置換されていてもよいフェニル、ベンジル、ピリジル、チエニルまたはフリルを表し、R_cはSR¹、OR²またはN(R³)R⁴を表す(R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素、アルキル、アルケニルまたはアルキニルを表し、R³およびR⁴は結合する窒素とともに3~7の環を形成していてもよく、その環内に酸素を含んでいてもよい。)。〕で表されるピラジン誘導体および該誘導体を含有する除草剤。

【効果】本発明化合物は畑地、水田、非耕地用除草剤

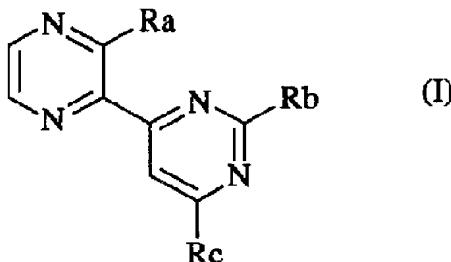
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)

【化1】



〔式中、R_aは水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₆アルコキシ基、C₁₋₆アルキルアミノ基、C₁₋₆アルキル基またはC₁₋₆ハロアルキル基を表し、

R_bは置換基によって任意に置換されていてもよいフェニル基、ベンジル基、ピリジル基、チエニル基またはフリル基（但し、置換基はC₁₋₄アルキル基、ハロゲン原子、C₁₋₄ハロアルキル基およびC₁₋₄ハロアルコキシ基から選ばれる1または2以上を表す。）を表し、

R_cはSR¹、OR²またはN(R³)R⁴を表す（但し、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子、C₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルケニル基またはC₁₋₆アルキニル基を表し、R³およびR⁴は結合する窒素原子とともに3～7の環を形成していてもよく、その環内に酸素原子を含んでいてもよい。）で表されるピラジン誘導体。

【請求項2】 請求項1記載のピラジン誘導体を含有する除草剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なピラジン誘導体および該誘導体を有効成分として含有する選択性除草剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、重要作物、例えばイネ、大豆、小麦、トウモロコシ、ワタ、ピート等を雑草から守り、これらの重要作物の生産性を高めるために多くの除草剤が実用化してきた。これらの剤は、適用場面によって、畑作用、水田用、非耕地用の3つに大別することができる。さらに、各々の中で、薬の施用方法によって土壤混和処理型、発芽前土壤処理型、発芽後処理（茎葉処理）型等に分類することができる。

【0003】近年、世界的な人口増加に伴い、重要作物の生産性が各国の食糧経済に影響を与えることは明らかである。これらの変化に伴い、従来の農業形態が21世紀に向けて変化することは必至である。現に、農業従事者にとって、作物栽培時に障害となる雑草を経済的、かつ効率良く枯殺あるいは防除できる除草剤の開発は、以前に比べて増え必要となっている。

【0004】このような除草剤として以下のようないわゆる

10

20

30

40

50

を備えた薬剤の開発が切望されている。低薬量で高い除草効果を有するもの（特に環境保護の観点からできるだけ低薬量散布によって雑草を枯殺することが必要である。）、適度な残効性を有するもの（近年、土壤残留の長い薬物が後作へ被害を与えることが問題となっており、散布後、適度な残効性を示すことが重要である。）、散布後、速やかに雑草を枯殺するもの（薬剤処理後、短い期間で次の作物の播種、移植が可能である。）、薬剤処理回数が少いもの（農業従事者にとって繁雑な雑草防除作業の回数をできるだけ少くすることは重要である。）。

【0005】雑草防除対象が広範なもの（広葉雑草、イネ科雑草、多年生雑草など性質の異った雑草種に対して、1つの薬剤で、これらを防除できる薬剤が望ましい。）、施用方法が多いもの（土壤処理効果、茎葉処理効果などを併せ持つことにより、より強力な除草効果が得られる。）、作物に対して問題となる薬害を示さないもの（作物と雑草が混在するような耕地に於いて選択性に雑草だけを枯殺できるものが好ましい。）が望ましい。しかしながら、既存の除草剤はこれらの条件を全て満たしているものではない。

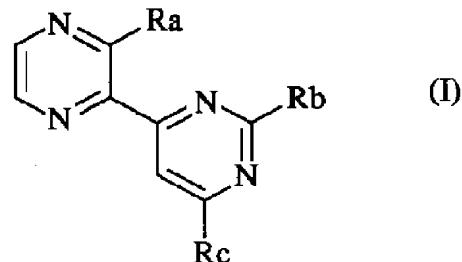
【0006】ピラジン環によって2位が置換されたピラジン誘導体が除草剤性質を有することは特開平4-234849号公報に開示されている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような状況に鑑み、重要作物に対して選択性を示し、多くの雑草に対して低薬量で優れた除草効果を有し、土壤処理、茎葉処理効果を兼ね備えた除草剤を開発する為に研究を続けた結果、式(I)

【0008】

【化2】



【0009】〔式中、R_aは水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₆アルコキシ基、C₁₋₆アルキルアミノ基、C₁₋₆アルキル基またはC₁₋₆ハロアルキル基を表し、R_bは置換基によって任意に置換されていてもよいフェニル基、ベンジル基、ピリジル基、チエニル基またはフリル基（但し、置換基はC₁₋₄アルキル基、ハロゲン原子、C₁₋₄ハロアルキル基およびC₁₋₄ハロアルコキシ基から選ばれる1または2以上を表す。）を表し、R_cはSR¹、OR²またはN(R³)R⁴を表す（但し、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原

3

子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルケニル基または C_{1-6} アルキニル基を表し、 R^3 および R^4 は結合する窒素原子とともに3~7の環を形成していくてもよく、その環内に酸素原子を含んでいてもよい。) で表されるピラジン誘導体(以下、本発明化合物と称する。)を見出した。

【0010】本発明化合物は畑地、水田、非耕地用除草剤として、土壤処理、茎葉処理のいずれの処理方法においても、イヌホウズキ、チョウセンアサガオ、イチビ、アメリカキンゴジカ、マルバアサガオ、イヌビュ、アオビュ、オナモミ、ブタクサ、ヒマワリ、ハキダメギク、セイヨウトゲアザミ、ノボロギク、ヒメジョン、イヌガラシ、ノハラガラシ、ナズナ、イヌタデ、ソバカズラ、スペリヒユ、シロザ、コアカザ、ホウキギ、ハコベ、オオイヌノフグリ、ツユクサ、ホトケノザ、ヒメオドリコソウ、コニシキソウ、オオニシキソウ、ヤエムグラ、アカネ、スミレ、アメリカツノクサネム、エビスグサ、コ*

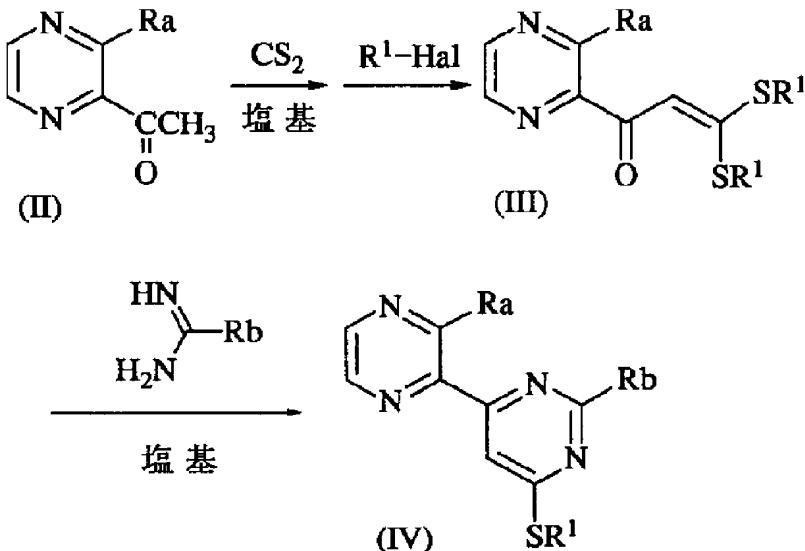
*センダングサ等の広葉雑草、

【0011】野生ソルガム、オオクサキビ、ジョンソングラス、イヌビエ、ブラックグラス、メヒシバ、カラスマギ、オヒシバ、エノコログサ、スズメノテッポウ等のイネ科雑草、ハマスゲ等のカヤツリグサ科雑草、ヘラオモダカ、オモダカ、ウリカワ、タマガヤツリ、ミズガヤツリ、ホタルイ、クログワイ、アゼナ、コナギ、ヒルムシロ、キカングサ、タイヌビエ等の各種水田雑草に低薬量で高い殺草力を有する。

【0012】本発明化合物は例えスキーム1~5に示す方法によって合成できる(スキーム1~5のRa、Rb、R¹、R²、R³ およびR⁴ は前記と同様の意味を表し、R¹¹はC₁₋₄ アルキル基を表し、Ha 1はハロゲン原子を表し、nは1または2を表し、Mはナトリウム原子あるいはカリウム原子を表す。)。

【0013】

【化3】



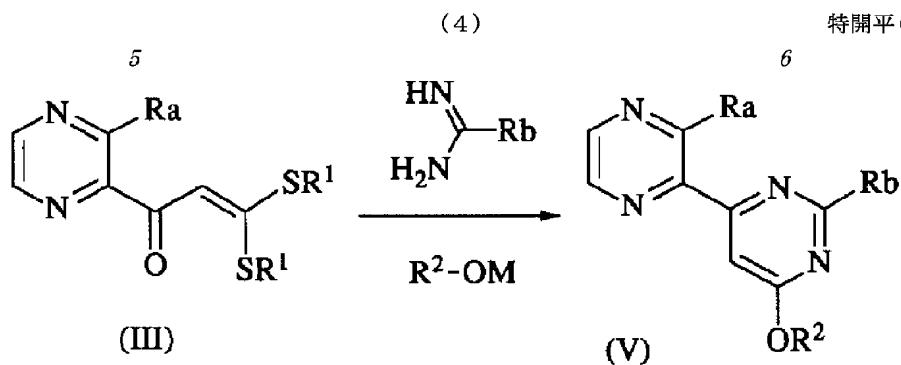
スキーム1

【0014】(1)スキーム1は第1段階として2-アシル-3-アルキルピラジン(II)に塩基の存在下、二硫化炭素、ハロゲン化アルキルを反応させてケテンジチオアセタール誘導体(III)とし、第2段階として(II)とフェニルアミジン誘導体と塩基存在下で反応させ

本発明化合物(IV)(Rc: SR¹の場合)製造する方法を表す。

【0015】

【化4】



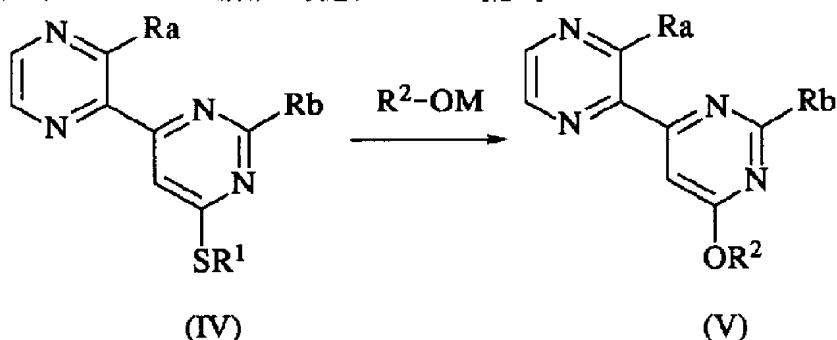
スキーム 2

【0016】(2) スキーム2は(III)とフェニルアミン誘導体を金属アルコキサイドの存在下、反応させ本発明化合物(V)(Rc:OR²の場合)を製造する*

*方法を表す。

【0017】

【化5】

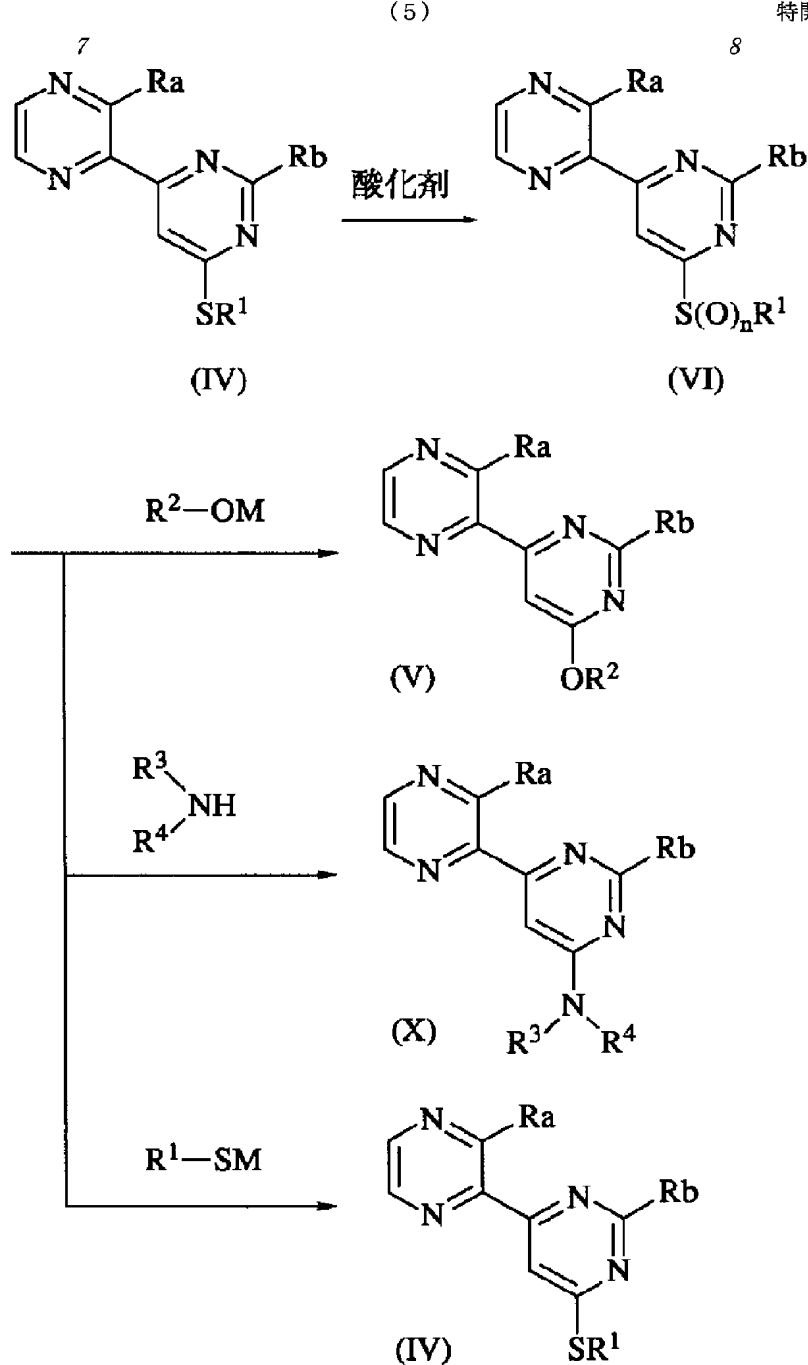


スキーム 3

【0018】(3) スキーム3は(IV)と金属アルコキサイドを反応させ本発明化合物(V)(Rc:OR²の場合)を製造する方法を表す。

【0019】

【化6】

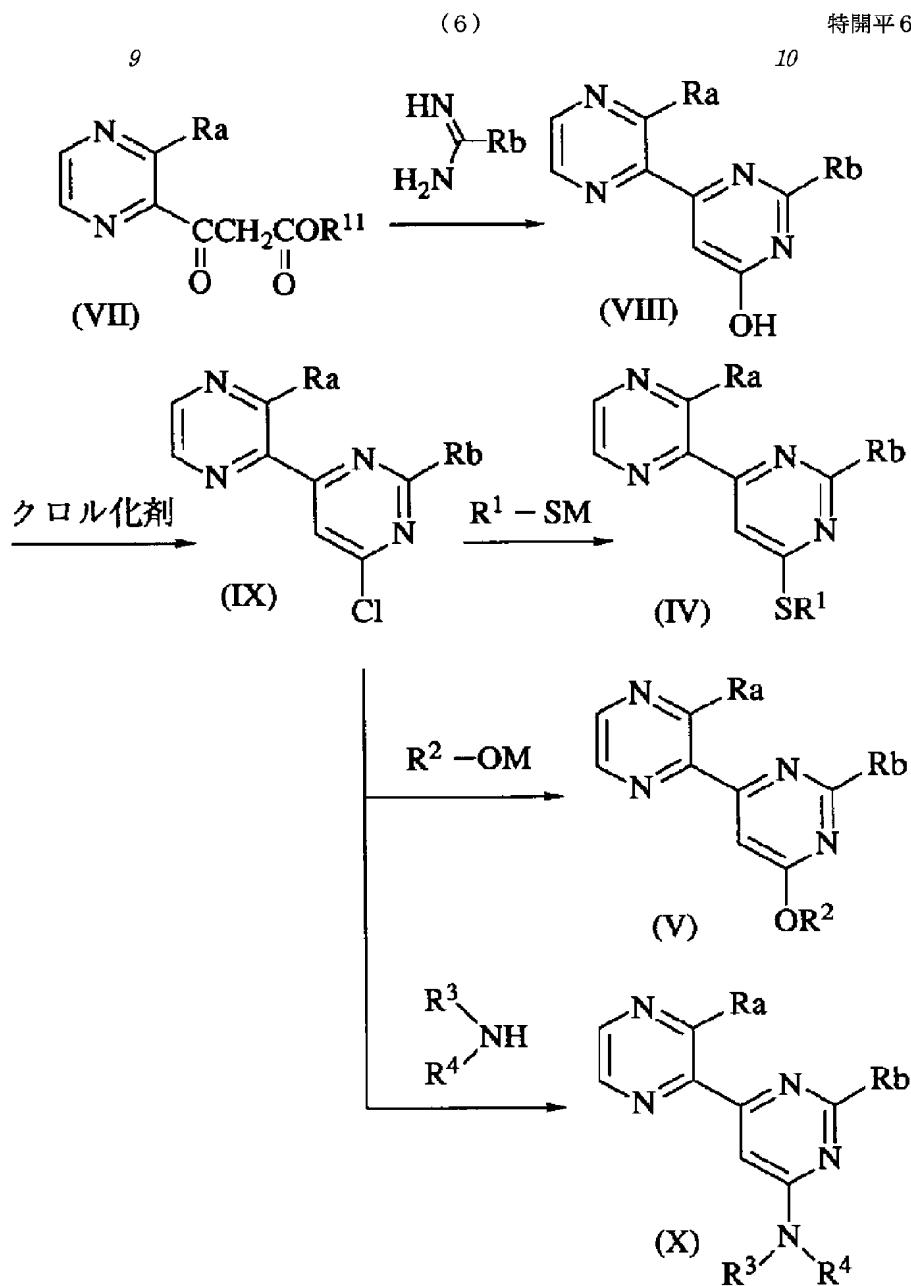


スキーム 4

【0020】(4) スキーム 4 は第 1 段階として (IV) を酸化して化合物 (VI) とし、第 2 段階として (VI) と金属アルコキシド、アミンまたは金属メルカプチドと反応させ、対応する本発明化合物 (V) (Rc : OR² の

場合)、(X) (Rc : N(R³)R⁴ の場合) または (IV) (Rc : SR¹ の場合) を製造する方法を表す。

【0021】
【化7】



スキーム 5

【0022】(5) スキーム 5 は第 1 段階として (VII) とフェニルアミジン誘導体と反応させ化合物 (VII) とし、第 2 段階として (VIII) をクロロ化剤と反応させクロロ体 (IX) とし、第 3 段階として (IX) と金属メルカプチド、金属アルコキシドまたはアミンと反応させ、対応する本発明化合物 (IV) (R^c : S R¹ の場合)、(V) (R^c : O R² の場合) または (X) (R^c : N (R³) R⁴ の場合) を製造する方法を表す。

【0023】以下に本発明化合物および中間体の合成例

40 を実施例として具体的に述べるが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

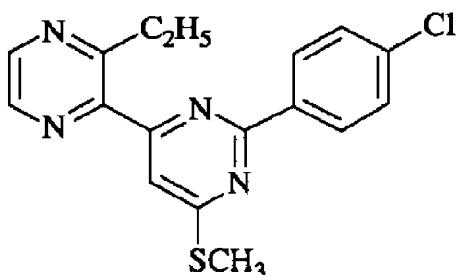
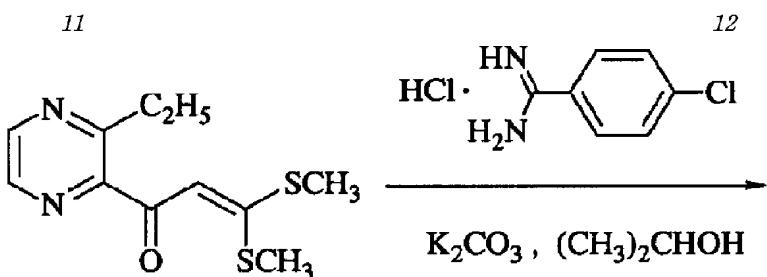
【0024】

【実施例】

【実施例 1】2-[2-(4-クロロフェニル)-6-メチルチオ-4-ピリミジニル]-3-エチルピラジンの合成

【0025】

【化 8】



【0026】3-エチル-2-[2, 2-ビス(メチルチオ)ビニルカルボニル]ピラジン0. 5 g および4-クロロフェニルアミジン塩酸塩0. 43 g をイソプロパノール10mlに溶解し、無水炭酸カリウム0. 47 g を加えた。約1.5時間還流後、イソプロパノールを留去し、水を加え酢酸エチルにて抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し粗生成物を得た。これを薄層クロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)

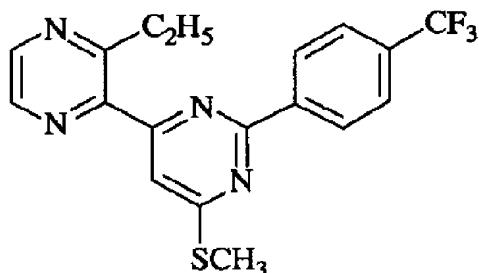
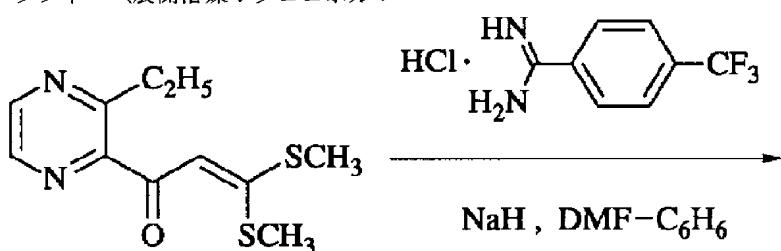
*ム)にて単離精製を行い、目的物0. 25 gを得た。

20 【0027】〔実施例2〕

3-エチル-2-[6-メチルチオ-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]ピラジンの合成

【0028】

【化9】



【0029】3-エチル-2-[2, 2-ビス(メチルチオ)ビニルカルボニル]ピラジン0. 5 g および4-トリフルオロメチルフェニルアミジン塩酸塩0. 49 g をベンゼン15ml、N, N-ジメチルホルムアミド2mlに溶解し、60%水素化ナトリウム0. 21 g を加えた。約2時間還流後、室温で一晩攪拌を続けた。反応

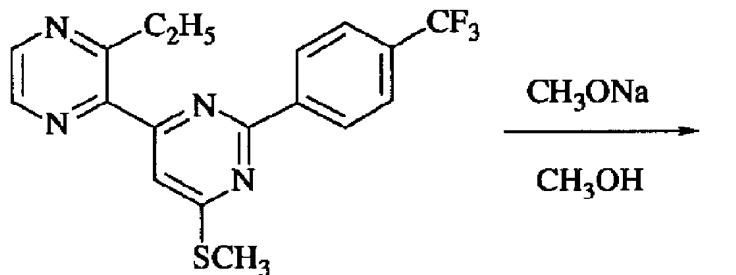
終了後、水を加え酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し粗生成物を得た。これを薄層クロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)にて単離精製を行い、目的物0. 25 gを得た。

【0030】〔実施例3〕

3-エチル-2-[6-メトキシ-2-(4-トリフル

13

オロメチルフェニル) - 4 - ピリミジニル] ピラジンの
合成 * 【0031】
【化10】



14

【0032】3 - エチル - 2 - [6 - メチルチオ - 2 -

(4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - ピリミジニル] ピラジン 0. 35 g をメタノール 15 ml に溶解し、ナトリウムメトキシド 0. 13 g を加えた。約 30 時間還流後、溶媒を留去しクロロホルムで抽出した。抽出溶液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し粗生成物を得た。これをイソプロピルアルコール※

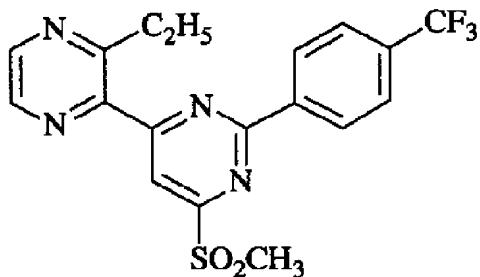
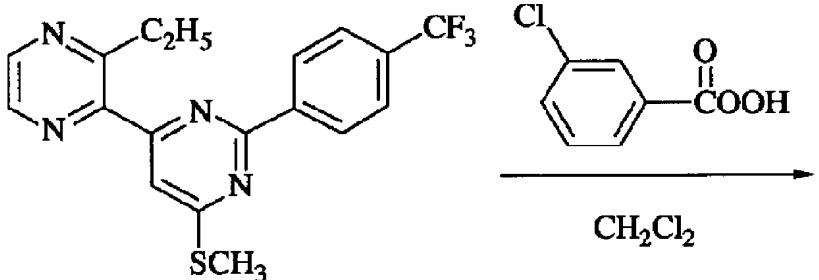
20※で再結晶し、目的物 220 mg を得た。

【0033】〔実施例4〕

2 - [6 - メチルスルホニル - 2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - ピリミジニル] - 3 - エチルピラジンの合成

【0034】

【化11】



【0035】2 - [6 - メチルチオ - 2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - ピリミジニル] - 3 - エチルピラジン 0. 3 g を塩化メチレン 20 ml に溶解し、氷冷下で m - クロロ過安息香酸 0. 42 g を加えた。室温で約 5 時間攪拌を続けた後、水を加えクロロホルムにて抽出した。抽出層を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液の順で洗浄し、無水

硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し残留物を薄層クロマトグラフィー (展開溶媒 クロロホルム : 酢酸エチル 9 : 1) にて単離精製を行い、目的物 0. 25 g を得た。

【0036】〔実施例5〕

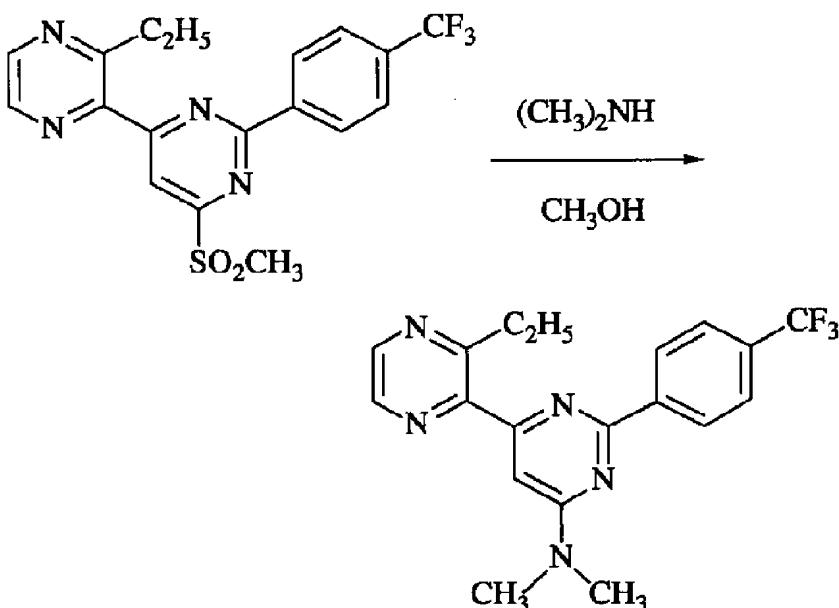
2 - [(N, N -ジメチルアミノ) - 2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - ピリミジニル] - 3

15

-エチルピラジンの合成
【0037】

* 【化12】

16



【0038】2-[6-メチルチオ-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]-3-エチルピラジン0.2gを18%ジメチルアミンメタノール溶液6m1に溶解し、約3時間加熱還流した。メタノールを留去後、冷水50mm1を加え、析出した固体を濾取した。得られた粗結晶を薄層クロマトグラフィー(展開溶媒 クロロホルム：酢酸エチル 9:1)にて※

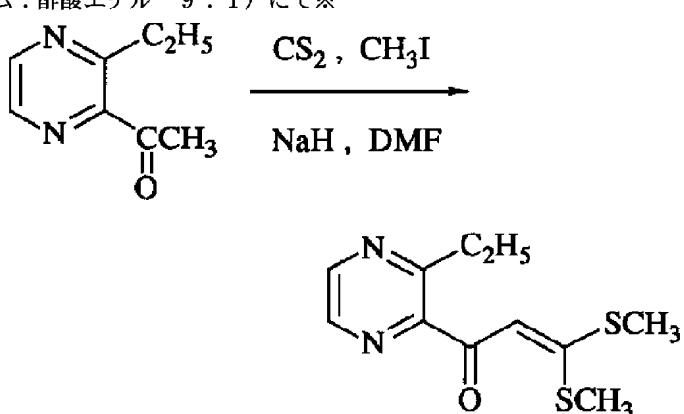
※単離精製を行い、目的物0.09gを得た。

【0039】【実施例6】

3-エチル-2-[2,2-ビス(メチルチオ)ビニルカルボニル]ピラジンの合成

【0040】

【化13】



【0041】2-アセチル-3-エチルピラジン5gおよび二硫化炭素4.55gをジメチルホルムアミド50m1に溶解し、氷水にて0℃まで冷却した。これに6.0%水素化ナトリウム2.8gをゆっくり加え1時間攪拌した。次にジメチルホルムアミド100m1を加え、続いてヨウ化メチル12.3gをゆっくりと滴下した。2時間攪拌を続け、徐々に室温までもどした後、氷水を加え30分攪拌した。析出した粗結晶を濾取し、これを水、n-ヘキサンで洗浄した後、ベンゼンに溶解して活

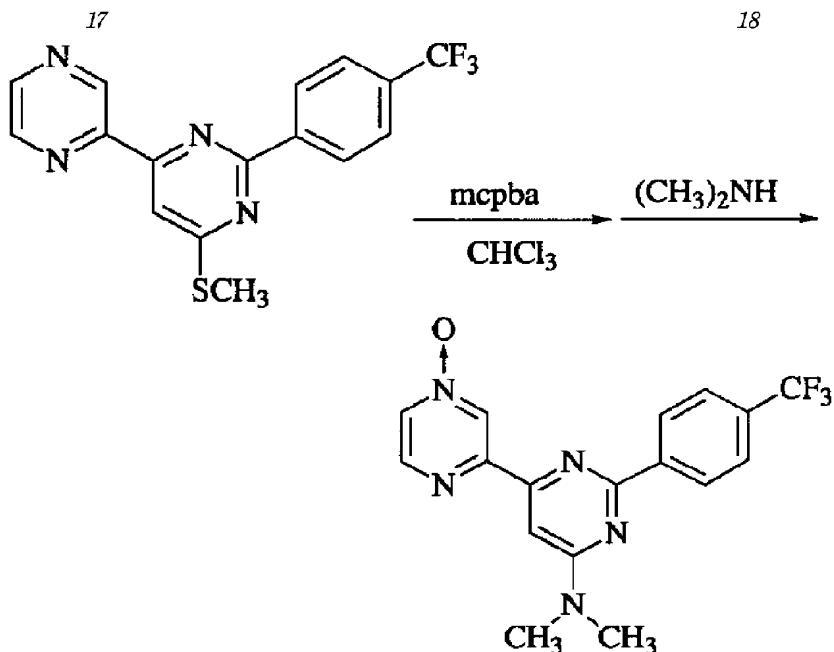
40 性炭処理した。ベンゼンを留去し再結晶(ベンゼン-ヘキサン)により目的物4.7gを得た。

【0042】【実施例7】

2-[6-(N,N-ジメチルアミノ)-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]ピラジン-4-オキサイドの合成

【0043】

【化14】



【0044】2-[6-メチルスルホニル-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]ピラジン1.2gをクロロホルム50mLに溶解し、室温でm-クロロ過安息香酸2.4gを加えた。室温で一晩攪拌を続けた後、50%ジメチルアミン15mLを加え更に2時間攪拌した。反応溶液を水、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し*

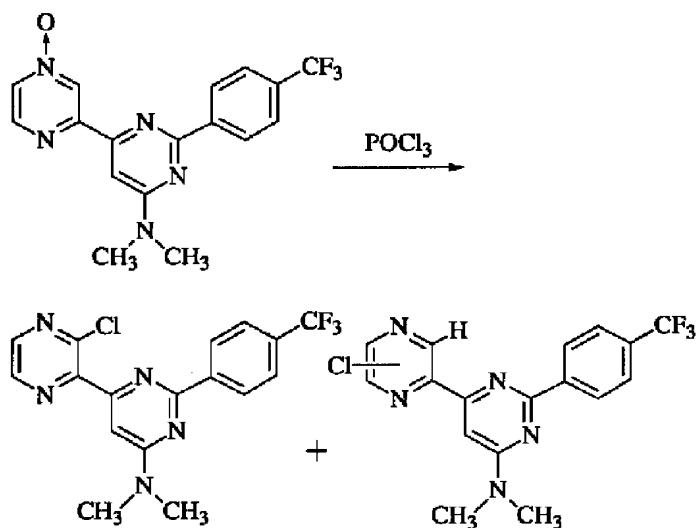
*た。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物 0.8 g を得た。

【0045】 [実施例8]

3-クロロ-2-[6-(N,N-ジメチルアミノ)-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]ピラジンの合成

[0046]

【化15】



【0047】2-[6-(N,N-ジメチルアミノ)-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]ピラジン 4-オキサイド 0.8 g 中にオキシ塩化リン 10 m1 を加え、100℃で3時間加熱攪拌を行った。過剰のオキシ塩化リンを減圧留去し、残留物に氷水を加え、クロロホルムで抽出した。抽出層を水洗し、無水硫酸ナトリウム乾燥後、溶媒を留去した。残留物を薄層クロマトグラフィー(展開溶媒 クロロホルム

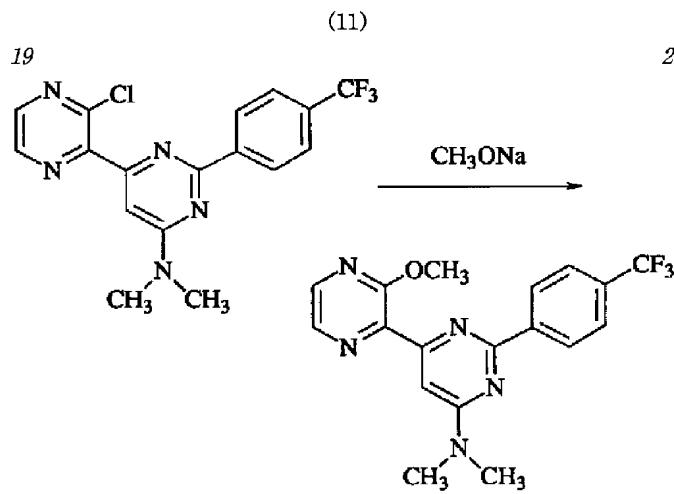
ム：ヘキサン 7 : 3) にて単離精製を行い、目的物 0.15 g を得た。

【0048】 [実施例9]

2-[6-(N,N-ジメチルアミノ)-2-(4-トルソリルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]-3-メトキシピラジンの合成

[0049]

【化 16】



【0050】3-クロロ-2-[6-(N,N-ジメチルアミノ)-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]ピラジン80mgをメタノール10mlに溶解し、ナトリウムメトキシド30mgを加えた。2時間還流後、溶媒を留去し、残留物に水を加え、クロロホルムで抽出した。抽出層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、薄層クロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）で精製し、目的物6 20

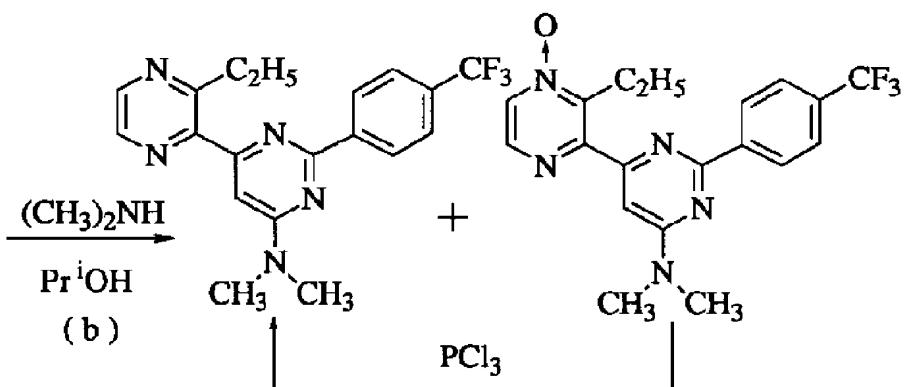
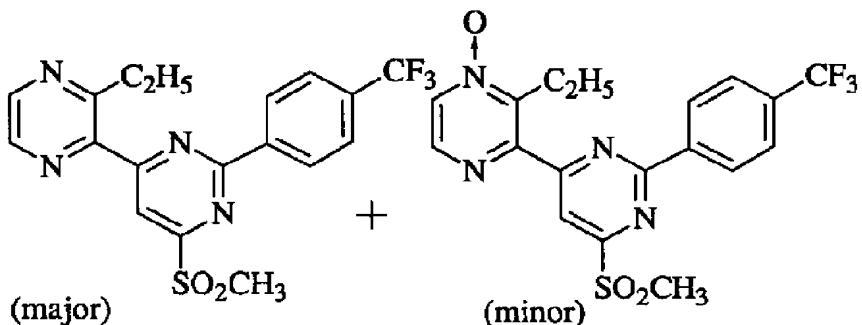
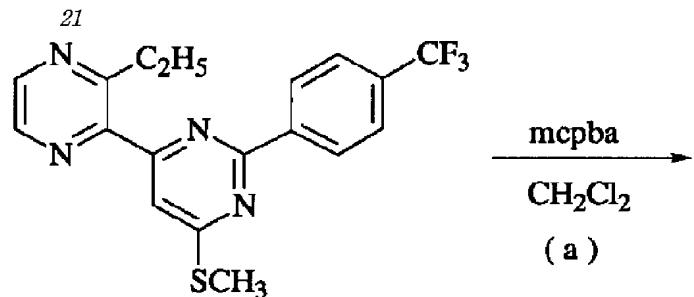
0mgを得た。

【0051】〔実施例10〕

2-[6-(N,N-ジメチルアミノ)-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]-3-エチルピラジンの合成

【0052】

【化17】



(c)

【0053】(a) 2-[6-メチルチオ-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]-3-エチルピラジン3gを塩化メチレン150m1に溶解し、m-クロロ過安息香酸3.1gを加えた。室温で2時間攪拌後、水100m1を加え、クロロホルムで抽出した。抽出層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた粗結晶はそのまま次の反応に用いた。

(b) (a) で得られた粗結晶をイソプロピルアルコール 200 ml に溶解し、50%ジメチルアミン水溶液 20 ml を加えた。3 時間還流後溶媒を減圧留去した。残留物をクロロホルム 100 ml に溶解し、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、クロロホルム溶液のまま次の反応に用いた。

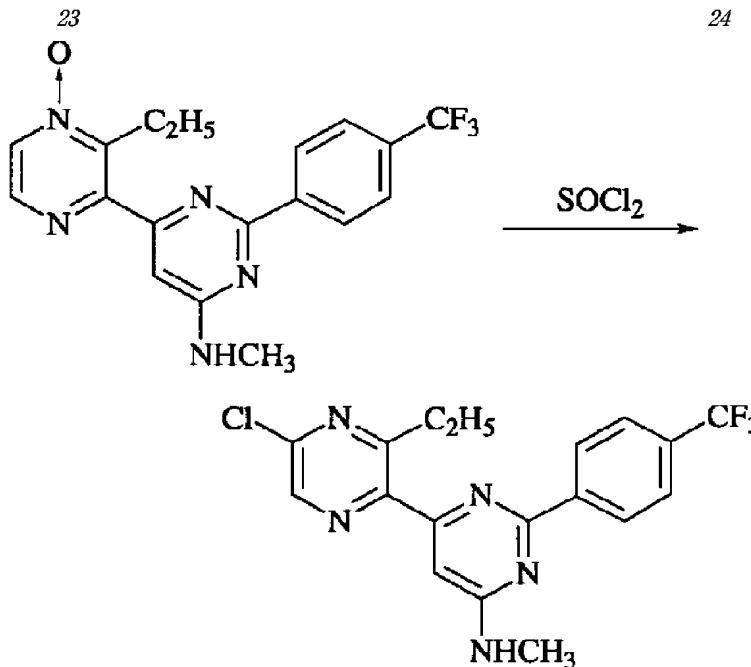
(c) (b) で得られた粗生成物のクロロホルム溶液中に三塩化リン 3 g を加え、3 時間還流した。氷冷下で水 10 ml をゆっくり滴下した後、5 % 炭酸ナトリウム水溶液 50 ml を加えた。有機層を分離し、水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）
40 で精製し、目的物 2.1 g を得た。

【0054】〔実施例11〕

5-クロロ-3-エチル-2-[6-メチルアミノ-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]ピラジンの合成

[0055]

【化 18】



【0056】2-[6-(N-メチルアミノ)-2-

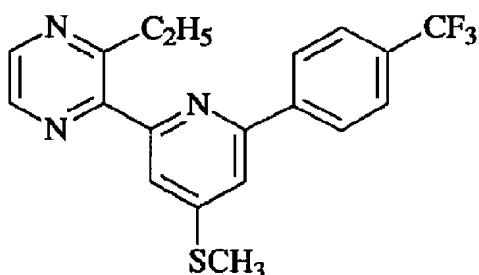
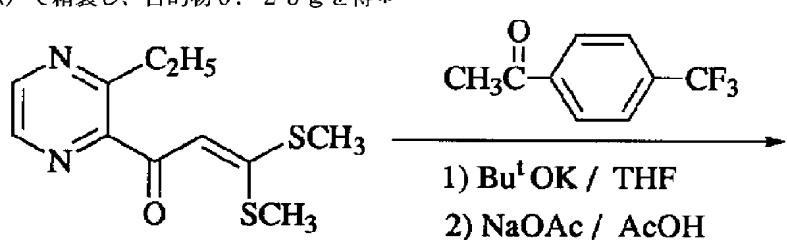
(トリフルオロメチルフェニル)-4-ピリミジニル]-3-エチルピラジン 4-オキサイド 0.5 g 中に塩化チオニル 1.0 m l を加え、3 時間還流した。過剰の塩化チオニルを減圧留去し、残留物に水を加え、クロロホルムで抽出した。抽出層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し薄層クロマトグラフィー(展開溶媒: クロロホルム) で精製し、目的物 0.25 gを得*

【0057】〔実施例 12〕

3-エチル-2-[4-メチルチオ-6-(4-トリフルオロメチルフェニル)-2-ピリジル]ピラジンの合成

【0058】

【化19】



【0059】4-トリフルオロアセトフェノン 0.45 g を 1.5 m l の THF (テトラヒドロフラン) に溶かし、カリウム-t-ブリトキシド 0.62 g を加え、室温で 30 分攪拌した。3-エチル-2-[2,2-ビス(メチルチオ)ビニルカルボニル]ピラジン 0.5 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。酢酸アンモニウム 5 g と

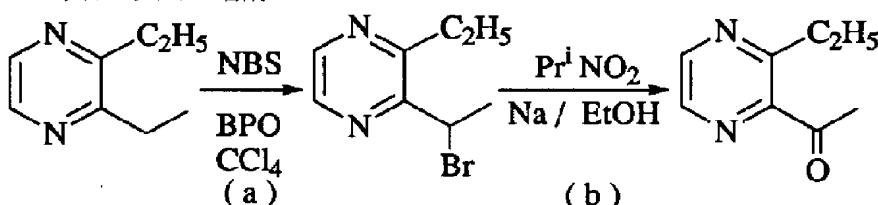
酢酸 1.5 m l を加え、加熱しながら THF を留去し、その後更に 8 時間 100°C に加熱した。冰冷しながら 5% 水酸化ナトリウム水溶液をアルカリ性になるまで加えた。酢酸エチルで抽出し、抽出層は水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、薄層クロマトグラフィー(展開溶媒: クロロホルム) で精製し、目的物

25

0. 14 gを得た。

【0060】〔実施例13〕

2-アセチル-3-エチルピラジンの合成



【0062】(a) 2, 3-ジエチルピラジン 23.6 g、N-ブロモスクシンイミド 30.84 g、ベンゾイルパーオキサイド 370 mg および四塩化炭素 370 ml の混合物を 90 分還流した。放冷後、不溶物を除去し、溶媒を減圧留去し Br 体を薄茶色液体として 36.34 g 得た。

(b) 脱水エタノール 200 ml に金属ナトリウム 4.23 g を溶かした溶液に、2-ニトロプロパン 20.8 g を 15 °C で徐々に加えた。滴下後、混合物を 20 °C で 30 分間攪拌した。得られた溶液の中へ、Br 体を攪拌下、徐々に加えた。2 時間還流後、放冷し、溶媒を留去 20 した後、酢酸で pH を 4 に調整し、塩化メチレンで抽出※

10※した。有機層を飽和食塩水、飽和炭酸水素ナトリウム溶液、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。得られた有機層をセライトを通した後、減圧下溶媒を留去し、蒸留した。目的物 16.3 g を淡黄色液体として得た。

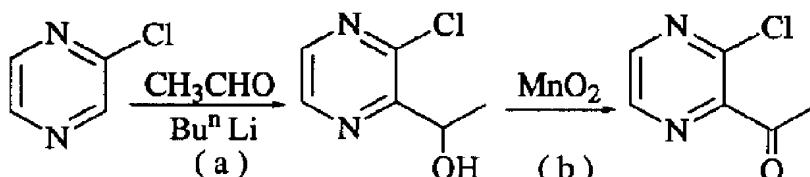
【0063】沸点 46.5 - 47.0 °C / 0.12 - 0.13 mmHg

〔実施例14〕

2-アセチル-3-クロロピラジンの合成

【0064】

【化21】



【0065】(a) 脱水 THF (テトラヒドロフラン) 100 ml に 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 16.5 g を溶かし -70 °C に冷却した。次に n-BuLi (n-ブチルリチウム) 71.15 ml (1.56 mol / 1 ヘキサン溶液) をゆっくりと滴下した。徐々に温度を 0 °C まで上げ、30 分攪拌後、再度 -70 °C まで冷やし、2-クロロピラジン 1.0 g を 30 分かけて滴下した。1 時間攪拌した後、アセトアルデヒド 31.43 g を 20 分かけて滴下し、そのまま 1.5 時間攪拌を続けた。反応終了後、濃塩酸 40 ml、エチルアルコール 40 ml および THF 160 ml の混合溶液を加え、室温にもどした。炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した後、有機溶媒を減圧留去しジクロロメタンで抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた粗物をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) で精製し、3-クロロ-2-(1-ヒドロキシエチル)ピラジン 5.77 g を得た (無色、

液体)。

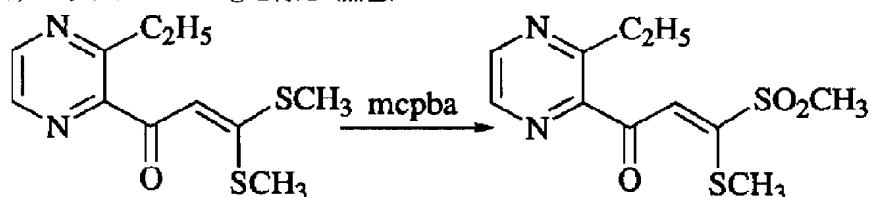
(b) 得られた 3-クロロ-2-(1-ヒドロキシエチル)ピラジン 5.6 g を 200 ml の脱水トルエンに溶かし、活性二酸化マンガン (中央電気工業 (株)) 6.5 g を加え 1 時間加熱還流した。室温にもどした後、セライトろ過を行った。この時、得られた廃固型にトルエンを加え、10 分間還流を行ない熱ろ過し、先ほどのろ液と合わせて溶媒を減圧留去した。得られた粗物をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) で精製し、目的物 3.3 g を得た (白色結晶)。 (m. p. 36 - 38 °C)

〔実施例15〕

40 3-エチル-2-(2-メチルスルホニル-2-メチルチオビニルカルボニル)ピラジンの合成

【0066】

【化22】



27

【0067】3-エチル-2-[2,2-ビス(メチルチオ)ビニルカルボニル]ピラジンをジクロロメタン30mlに溶かし、氷水にて0℃に冷却した。次にm-クロロ過安息香酸1.45gを少しづつ加え室温にて攪拌を続けた。反応終了後、水を加えクロロホルムにて抽出後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を減圧留去した。粗物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)で精製し、目的物1.5gを得た。(m.p. 83-87℃)

前記実施例に準じて合成した本発明化合物及びピラジン10

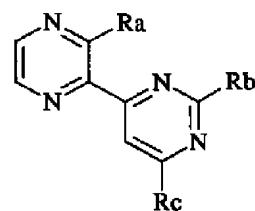
関連化合物の構造式および物性を前記実施例を含め第1表、第2表及び第2-1表から第2-4表に示す。また中間体の構造と物性を第3-1表および第3-2表に示*

*す。

【0068】[第1表]

【0069】

【化23】



【0070】

【表1】

化合物No.	R a	R b	R c
1	H	4-C1-phenyl	SCH ₃
2	H	2-F-phenyl	SCH ₃
3	H	3-CH ₃ -phenyl	SCH ₃
4	CH ₃	4-C1-phenyl	SCH ₃
5	CH ₃	4-CF ₃ -phenyl	SCH ₃
6	C ₂ H ₅	4-C1-phenyl	SCH ₃
7	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	SCH ₃
8	C ₂ H ₅	2-F-phenyl	SC ₂ H ₅
9	C ₂ H ₅	3-CH ₃ -phenyl	SCH ₃
10	C ₂ H ₅	4-CH ₃ -phenyl	SCH ₃
11	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	SCH ₃
12	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	OCH ₃
13	C ₂ H ₅	3-pyridyl	SCH ₃
14	C ₂ H ₅	2-thienyl	SCH ₃
15	C ₂ H ₅	4-C1-phenyl	OCH ₃
16	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	OCH ₃
17	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₂
18	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	N(CH ₃) ₂
19	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	NHCH ₃
20	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	NHCH ₃
21	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	OCH ₂ H ₅
22	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	NH ₂
23	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	N(C ₂ H ₅) ₂

【0071】

【表2】

[第1表続き]

化合物No.	R a	R b	R c
24	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	NHCH(CH ₃) ₂
25	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	pyrrolidinyl
26	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	morphorino
27	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	OCH(CH ₃) ₂
28	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	NHC ₂ H ₅

29

2 9	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	NHC ₂ H ₅
3 0	C ₂ H ₅	4-I-phenyl	SCH ₃
3 1	C ₂ H ₅	4-CF ₃ O-phenyl	SCH ₃
3 2	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	SOCH ₃
3 3	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	NHCH ₂ CH=CH ₂
3 4	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₃ · I
3 5	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	NHCH ₂ C≡CH
3 6	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	N(NH ₂)CH ₃
3 7	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	N(4-CN-phenyl)CHO
3 8	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃)C ₂ H ₅
3 9	C ₂ H ₅	4-I-phenyl	N(CH ₃) ₂
4 0	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	NHNH ₂
4 1	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	N(4,6-dimethoxy-pyrimidine-2-yl)CHO
4 2	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	N(SO ₂ N(CH ₃) ₂)OC ₂ H ₅
4 3	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	N(phenyl)CHO
4 4	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	N(NH ₂)CH ₃

30

【0072】

* * 【表3】

〔第1表続き〕

化合物No.	R a	R b	R c
4 5	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	NIIN (CH ₃) ₂
4 6	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	SCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅
4 7	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	OH
4 8	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	OC (CH ₃) ₃
4 9	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	NHCOC ₂ H ₅
5 0	C ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	OCH ₂ CH ₂ OH
5 1	C ₂ H ₅	4-F-phenyl	N(CH ₃)Bu ^a
5 2	C 1	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₂
5 3	N(CH ₃) ₂	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₂
5 4	OCH ₃	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₂
5 5	NHC ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₂
5 6	NHC ₂ H ₅	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₂
5 7	OCH(CH ₃) ₂	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₂
5 8	OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₂

【0073】

【表4】

〔第2表〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
1	2. 7 0 (s, 3H, SCH ₃), 7. 3 9 (d, J=8Hz, 2H), 8. 0 0 (s, 1H, Pyrimidine ring), 8. 4 3 (d, J=8Hz, 2H), 8. 5 0~8. 7 0 (m, 2H, Pyrazine ring), 9. 6 1~9. 7 8 (m, 1H, Pyrazine ring)	

31

	[CDCl ₃]	融点 167-168°C
2	2.71 (s, 3H, SCH ₃), 6.85~7.81 (m, 3H), 8.20 (s, 1H, Pyrimidine), 8.20~8.42 (m, 1H), 8.55~8.80 (m, 2H, Pyrazine ring), 9.70~9.90 (m, 1H, Pyrazine ring)	
	[CDCl ₃]	融点 118-120°C
3	2.70 (s, 3H, SCH ₃), 2.95 (s, 3H, CH ₃ , benzen ring), 7.30~7.75 (m, 3H), 8.20 (s, 1H, Pyrimidine ring), 8.30~8.65 (m, 1H), 8.65~8.90 (m, 2H, Pyrazine ring), 9.90~10.00 (m, 1H, Pyrazine ring)	
	[CDCl ₃]	融点 128-131°C

32

【0074】

* * 【表5】

〔第2表続き〕

No.	化合物 [S o l v e n t]	物理的性質
4	2.69 (s, 3H, SCH ₃), 3.01 (s, 3H, ClI ₃ , pyrazine ring), 7.30~7.66 (m, 2H), 7.80 (s, 1H, Pyrimidine ring), 8.31~8.68 (m, 4H)	
	[CDCl ₃]	融点 143-144°C
5	2.72 (s, 3H, SCH ₃), 3.10 (s, 3H, CH ₃ , pyrazine ring), 7.60~7.93 (m, 3H), 8.45~8.82 (m, 4H)	
	[CDCl ₃]	融点 146-150°C
6	1.41 (t, J=8Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.75 (s, 3H, SCH ₃), 3.33 (q, J=8Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 7.33~7.88 (m, 3H), 8.30~8.78 (m, 4H)	
	[CDCl ₃ -DMSO-d ₆]	融点 114-117°C

【0075】

【表6】

〔第2表続き〕

No.	化合物 [S o l v e n t]	物理的性質
7	1.37 (t, J=7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.66 (s, 3H, SCH ₃), 3.28 (q, J=7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 6.89~7.17 (m, 2H),	

33

	7. 59 (s, 1H, Pyrimidine ring), 8. 22~8. 49 (m, 4H) [CDCls]	融点 83~85°C
8	1. 36 (t, <u>J</u> =8Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2. 68 (s, 3H, SCH ₃), 3. 35 (q, <u>J</u> =8Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 6. 93~7. 59 (m, 3H), 7. 79 (s, 1H, Pyrimidine ring), 7. 95~8. 40 (m, 1H), 8. 52 (d, <u>J</u> =6Hz, 1H), 8. 56 (d, <u>J</u> =6Hz, 1H) [CDCls]	融点 69~70°C

34

【0076】

* * 【表7】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [Solvant]	物理的性質
9	1. 50 (t, <u>J</u> =8Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2. 55 (s, 3H, CH ₃ , benzene ring), 2. 80 (s, 3H, SCH ₃), 3. 40 (q, <u>J</u> =8Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 7. 10~7. 50 (m, 2H), 7. 20 (s, 1H, Pyrimidine ring), 8. 10~8. 46 (m, 2H), 8. 39 (d, <u>J</u> =6Hz, 1H), 8. 44 (d, <u>J</u> =6Hz, 1H) [CDCls]	融点 88~89°C
10	1. 44 (t, <u>J</u> =8Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2. 44 (s, 3H, CH ₃ , benzene ring), 2. 71 (s, 3H, SCH ₃), 3. 35 (q, <u>J</u> =8Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 7. 31 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H), 7. 72 (s, 1H, Pyrimidine ring), 8. 25~8. 70 (m, 4H) [CDCls]	融点 95~97°C

【0077】

【表8】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [Solvant]	物理的性質
11	1. 38 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2. 69 (s, 3H, SCH ₃), 3. 29 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 7. 55~7. 68 (m, 3H), 8. 35~8. 57 (m, 4H) [CDCls]	融点 80~81°C

35

1 2	1. 3 9 (t, $J=7\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 3. 2 8 (q, $J=7\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 4. 1 2 (s, 3H, OCH_3), 7. 2 4 (s, 1H, Pyrimidine ring), 7. 6 6 (d, 2H), 8. 3 9~8. 6 0 (m, 4H) [CDC1 ₃]	融点 106~107°C
1 3	1. 7 0 (t, $J=7\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 3. 0 0 (s, 3H, SCH_3), 3. 6 1 (q, $J=7\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 7. 4 2~7. 8 5 (m, 1H), 8. 0 2 (s, 1H, Pyrimidine ring), 8. 5 5~9. 1 0 (m, 4H), 9. 8 0~10. 0 5 (m, 1H) [CDC1 ₃]	融点 104~108°C

【0078】

* * 【表9】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [Solvent]	物理的性質
1 4	1. 4 5 (t, $J=8\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 2. 7 1 (s, 3H, SCH_3), 3. 3 5 (q, $J=8\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 7. 0 0~7. 6 2 (m, 2H), 7. 7 1 (s, 1H, Pyrimidine ring), 7. 9 9~8. 2 0 (m, 1H), 8. 4 2~8. 7 0 (m, 2H) [CDC1 ₃]	融点 60~64°C
1 5	1. 4 3 (t, $J=7\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 3. 3 2 (q, $J=7\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 4. 2 1 (s, 3H, OCH_3), 7. 1 8~7. 6 7 (m, 3H), 8. 4 2~8. 7 0 (m, 4H) [CDC1 ₃]	融点 106~107°C
1 6	1. 3 5 (t, $J=7\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 3. 2 5 (q, $J=7\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 4. 0 9 (s, 3H, OCH_3), 7. 0 6~7. 2 1 (m, 3H) 8. 4 6~8. 5 3 (m, 4H) [CDC1 ₃]	融点 85~87°C

【0079】

【表10】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [Solvent]	物理的性質
1 7	1. 3 6 (t, $J=7\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 3. 2 0 (s, 6H, NCH_3), 3. 2 2 (q, $J=7\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{ CH}_3$), 6. 8 7 (s, 1H, Pyrimidine ring),	

37

7. 50~7. 63 (m, 2H), 7. 79~8. 52 (m, 4H)
 [CDCl₃]
 18 1. 36 (t, J=8Hz, 3H, CH₂ CH₃),
 3. 19 (s, 6H, NCH₃),
 3. 25 (q, J=8Hz, 2H, CH₂ CH₃),
 6. 83 (s, 1H, Pyrimidine ring),
 6. 88~7. 17 (m, 2H),
 8. 25~8. 50 (m, 4H)
 [CDCl₃]

38

融点111~112℃
 融点88~89℃

【0080】

* * 【表11】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [Solvent]	物理的性質
19	1. 39 (t, J=8Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 3. 11 (d, J=5Hz, 3H, NHCH ₃) 3. 31 (q, J=8Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 5. 28 (br d, J=5Hz, 1H, NHCH ₃) 6. 90 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 72 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) 8. 49 (d, J=2Hz, 1H, Pyrazine ring) 8. 57 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) 8. 59 (d, J=2Hz, 1H, Pyrazine ring) [CDCl ₃]	融点81~82℃
20	1. 36 (t, J=7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2. 99 (d, J=5Hz, 3H, NHCH ₃) 3. 26 (q, J=7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 5. 43 (br d, J=5Hz, 1H, NHCH ₃) 6. 73 (s, 1H, Pyrimidine ring) 6. 90~7. 21 (m, 2H, Benzene ring) 8. 23~8. 36 (m, 2H, Benzene ring) 8. 33~8. 47 (m, 2H, Pyrazine ring) [CDCl ₃]	融点57~59℃

【0081】

【表12】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [Solvent]	物理的性質
21	1. 38 (t, J=7Hz, 3H, φCH ₂ CH ₃) 1. 49 (t, J=7Hz, 3H, OCH ₂ CH ₃) 3. 27 (q, J=7Hz, 2H, φCH ₂ CH ₃) 4. 58 (q, J=7Hz, 2H, OCH ₂ CH ₃) 7. 18 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 64 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) 8. 49 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) 8. 37~8. 52 (m, 2H, Pyrazine ring)	

39

[CDCl_3]
 2. 37 (t, $J=8\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3)
 3. 28 (q, $J=8\text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3)
 5. 13 (br s, 2H, NH_2)
 6. 84 (s, 1H, Pyrimidine ring)
 7. 62 (d, $J=9\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring)
 8. 35~8. 53 (m, 2H, Pyrazine ring)
 8. 39~8. 51 (m, 2H, Benzene ring)

[CDCl_3]

40

融点 97~98°C

融点 103~105°C

【0082】

* * 【表13】

〔第2表続き〕

化合物 No.	$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm) [Solvent]	物理的性質
2. 3	1. 28 (t, $J=7\text{ Hz}$, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) 1. 39 (t, $J=7\text{ Hz}$, 3H, $\phi\text{CH}_2\text{CH}_3$) 3. 23 (q, $J=7\text{ Hz}$, 2H, $\phi\text{CH}_2\text{CH}_3$) 3. 62 (q, $J=7\text{ Hz}$, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) 6. 82 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 58 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 35 (d, $J=2\text{ Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 44 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 44 (d, $J=2\text{ Hz}$, 1H, Pyrazine ring)	
	[CDCl_3]	oil
2. 4	1. 29 (d, $J=6\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 1. 40 (t, $J=7\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3) 3. 29 (q, $J=7\text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3) 4. 15 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 5. 15 (br d, $J=7\text{ Hz}$, 1H, $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$) 6. 82 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 64 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 40 (d, $J=2\text{ Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 51 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 51 (d, $J=2\text{ Hz}$, 1H, Pyrazine ring)	
	[CDCl_3]	oil

【0083】

【表14】

〔第2表続き〕

化合物 No.	$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm) [Solvent]	物理的性質
2. 5	1. 34 (t, $J=7\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3) 2. 03 (m, 4H, Pyrrolidine ring) 3. 24 (q, $J=7\text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3) 3. 61 (m, 4H, Pyrrolidine ring) 6. 75 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 61 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring)	

41

42

8. 35~8. 50 (m, 2H, Pyrazine ring)	
8. 50 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H, Benzene ring)	
[CDCls]	融点125~127°C
26 1. 37 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃)	
3. 26 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃)	
3. 79 (s, 8H, Morpholine ring)	
7. 02 (s, 1H, Pyrimidine ring)	
7. 61 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H, Benzene ring)	
8. 35~8. 50 (m, 2H, Pyrazine ring)	
8. 44 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H, Benzene ring)	
[CDCls]	融点151~153°C

【0084】

* * 【表15】

〔第2表続き〕

化合物	¹ H-NMR δ (ppm)	
No.	[S o l v e n t]	物理的性質

27 1. 46 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃)		
1. 46 (d, <u>J</u> =6Hz, 6H, OCH (CH ₃) ₂)		
3. 25 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃)		
5. 54 (m, 1H, OCH (CH ₃) ₂)		
7. 14 (s, 1H, Pyrimidine ring)		
7. 63 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H, Benzene ring)		
8. 35~8. 50 (m, 2H, Pyrazine ring)		
8. 50 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H, Benzene ring)		
[CDCls]	融点95~96°C	
28 1. 25 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, NHCH ₂ CH ₃)		
1. 36 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, φCH ₂ CH ₃)		
3. 25 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, φCH ₂ CH ₃)		
3. 43 (m, 2H, NHCH ₂ CH ₃)		
5. 19 (br t, <u>J</u> =5Hz, 1H, NHCH ₂ CH ₃)		
6. 77 (s, 1H, Pyrimidine ring)		
7. 60 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H, Benzene ring)		
8. 35 (d, <u>J</u> =2Hz, 1H, Pyrazine ring)		
8. 44 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H, Benzene ring)		
8. 46 (d, <u>J</u> =2Hz, 1H, Pyrazine ring)		
[CDCls]	融点94~96°C	

【0085】

40 【表16】

〔第2表続き〕

化合物	¹ H-NMR δ (ppm)	
No.	[S o l v e n t]	物理的性質

29 1. 52 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃)		
1. 62 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃)		
3. 51 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃)		
3. 64 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃)		
5. 39 (br s, 1H, NH)		

43

44

	6. 9 6 (s, 1 H, Pyrimidine ring)	
	6. 8 8~7. 3 3 (m, 2 H)	
	8. 1 8~8. 6 3 (m, 4 H, Aroma)	
	[CDCls]	融点180~183℃
3 0	1. 3 7 (t, <u>J</u> =7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃)	
	2. 6 8 (s, 3 H, SCH ₃)	
	3. 2 8 (q, <u>J</u> =7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃)	
	7. 1 8 (s, 1 H, Pyrimidine ring)	
	7. 7 3 (d, <u>J</u> =7 Hz, 2 H, Benzene ring)	
	8. 1 5 (d, <u>J</u> =7 Hz, 2 H, Benzene ring)	
	8. 4 0~8. 5 2 (m, 2 H, Pyrazine ring)	
	[CDCls]	融点108~109℃

【0086】

* * 【表17】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
3 1	1. 3 8 (t, <u>J</u> =8 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃) 2. 9 6 (s, 3 H, SCH ₃) 3. 2 8 (q, <u>J</u> =8 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃) 7. 2 5 (d, <u>J</u> =9 Hz, 2 H, Benzene ring) 7. 6 7 (s, 1 H, Pyrimidine ring) 8. 3 5~8. 5 2 (m, 2 H, Pyrazine ring) 8. 4 5 (d, <u>J</u> =9 Hz, 2 H, Benzene ring) [CDCls]	oil
3 2	1. 4 6 (t, <u>J</u> =7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃) 3. 0 2 (s, 3 H, CH ₃) 3. 4 0 (q, <u>J</u> =7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃) 7. 0 0~7. 4 0 (m, 3 H) 8. 3 0~9. 8 0 (m, 4 H) [CDCls]	融点161~163℃

【0087】

【表18】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
3 3	1. 3 5 (t, <u>J</u> =7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃) 3. 2 3 (q, <u>J</u> =7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃) 3. 8 5~4. 3 0 (m, 2 H) 4. 9 0~6. 3 5 (m, 1 H) 4. 9 0~5. 5 0 (m, 2 H) 5. 5 0~6. 3 5 (m, 1 H) 6. 7 2 (s, 1 H, Pyrimidine ring) 7. 0 7 (d, <u>J</u> =8 Hz, 2 H, Benzene ring) 8. 1 0~8. 5 5 (m, 4 H, Benzene + Pyrazine rings) [CDCls]	ガラス状

45

34

46

250°Cで分解

【0088】

10 【表19】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
35	1. 37 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2. 25 (t, <u>J</u> =3Hz, 1H, C≡CH) 3. 28 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 4. 31 (dd, <u>J</u> =6, 3Hz, 2H, NHCH ₂ C≡H) 5. 28 (br t, <u>J</u> =6Hz, 1H, NHCH ₂ C≡H) 6. 85 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 12 (d, <u>J</u> =9Hz, 2H, Benzene ring) 8. 17~8. 63 (m, 4H, Benzene + Pyrazine rings) [CDC ₁₃] 融点126~127. 5°C	
36	1. 37 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 3. 23 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3. 36 (s, 3H, N(NH ₂) CH ₃) 3. 98 (br, 2H, N(NH ₂) CH ₃) 7. 31 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 57 (d, <u>J</u> =9Hz, 2H, Benzene ring) 8. 30~8. 55 (m, 2H, Pyrazine ring) 8. 43 (d, <u>J</u> =9Hz, 2H, Benzene ring) [CDC ₁₃] 融点117~119°C	

【0089】

【表20】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
37	1. 40 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 3. 33 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 7. 00~7. 40 (m, 3H) 7. 57 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H, p-CN-Benzene ring) 7. 95 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H, p-CN-Benzene ring) 8. 15~8. 65 (m, 4H, Aroma) 9. 82 (br s, 1H, -CHO) [CDC ₁₃] 融点265~266°C	
38	1. 26 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, N(CH ₃) CH ₂ CH ₃) 1. 39 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, φCH ₂ CH ₃)	

47

3. 19 (s, 3H, N (CH₃) CH₂ CH₃)
 3. 28 (q, J=7 Hz, 2H, ϕ CH₂ CH₃)
 3. 73 (q, J=7 Hz, 2H, N (CH₃) CH₂ CH₃)
 6. 90 (s, 1H, Pyrimidine ring)
 7. 61 (d, J=9 Hz, 2H, Benzene ring)
 8. 34~8. 48 (m, 2H, Pyrazine ring)
 8. 46 (d, J=9 Hz, 2H, Benzene ring)
 [CDCls]

48

o i l

【0090】

10 【表21】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
39	1. 35 (t, J=7 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 3. 19 (s, 6H, N (CH ₃) ₂) 3. 26 (q, J=7 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 6. 87 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 69 (d, J=9 Hz, 2H, Benzene ring) 8. 14 (d, J=9 Hz, 2H, Benzene ring) 8. 35 (d, J=3 Hz, 1H, Pyrazine ring) 8. 46 (d, J=3 Hz, 1H, Pyrazine ring) [CDCls]	融点128-129°C
40	1. 37 (t, J=7 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 3. 27 (q, J=7 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3. 97 (br, 2H, NHNH ₂) 6. 48 (br, 1H, NHNH ₂) 7. 17 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 62 (d, J=9 Hz, 2H, Benzene ring) 8. 37~8. 54 (m, 2H, Pyrazine ring) 8. 46 (d, J=9 Hz, 2H, Benzene ring) [CDCls]	融点136-138°C

【0091】

【表22】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
41	1. 40 (t, J=7. 5 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 3. 35 (q, J=7. 5 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3. 90 (s, 6H, OCH ₃) 5. 65 (s, 1H, -CH---di-MeO-Pyrimidine ring) 7. 12 (d, J=9 Hz, 2H, Benzene ring) 7. 93 (br s, 1H, di-allyl Pyrimidine ring) 8. 16~8. 60 (m, 4H, Benzene + Pyrazine rings) 8. 90 (s, 1H, -CHO) [CDCls]	融点183-190°C
42	1. 05~1. 65 (m, 6H, - ϕ CH ₂ CH ₃ , -OCH ₂ CH ₃)	

49

2. 97 (s, 6 H, N-CH₃)
 3. 27 (q, J=7 Hz, 2 H, ϕ CH₂ CH₃)
 4. 23 (q, J=7 Hz, 2 H, OCH₂ CH₃)
 7. 13 (d, J=9 Hz, 2 H, Benzene ring)
 7. 74 (s, 1 H, Pyrimidine ring)
 8. 20~8. 60 (m, 4 H, Benzene + Pyrazine rings)
 [CDCls]

50

- o i 1

【0092】

* * 【表23】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
43	1. 36 (t, J=7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃) 3. 25 (q, J=7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃) 6. 8~7. 6 (m, 8 H, Benzene + p-F-Benzene rings) 8. 15~8. 60 (m, 4 H, Pyrazine + p-F-Benzene rings) CHO (不明) [CDCls]	融点 119~122°C
44	1. 35 (t, J=7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃) 3. 25 (q, J=7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃) 3. 41 (s, 3 H, N-CH ₃) 4. 17 (b r, 2H) 7. 12 (d, J=8. 5 Hz, 2 H, Benzene ring) 7. 25 (s, 1 H, Pyrimidine ring) 8. 25~8. 50 (m, 4 H, Benzene + Pyrazine rings) [CDCls]	融点 110~113°C
45	1. 38 (t, J=8 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃) 3. 27 (s, 6 H, N(CH ₃) ₂) 3. 30 (q, J=8 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃) 6. 80~7. 40 (m, 3 H) 8. 21~8. 89 (m, 4 H) NH (不明) [CDCls]	融点 80~82°C

【0093】

【表24】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
46	1. 25 (t, J=7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃) 1. 38 (t, J=8 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃) 3. 31 (q, J=7 Hz, 2 H, ϕ CH ₂ CH ₃) 4. 20 (q, J=8 Hz, 2 H, OCH ₂ CH ₃) 7. 15 (m, 2 H, Benzene ring) 7. 72 (s, 1 H, Pyrimidine ring) 8. 37~8. 51 (m, 4 H, Benzene + Pyrazine rings) [CDCls]	融点 78~80°C

51

47 1. 37 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H, CH_2CH_3)
 3. 19 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H, CH_2CH_3)
 7. 03 (s, 1H, Pyrimidine ring)
 7. 70 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)
 8. 35 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)
 8. 37 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring)
 8. 49 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring)
 14. 00 (br, 1H, OH)
 [CDC1₃]

52

融点210-211℃

【0094】

* * 【表25】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [Solvent]	物理的性質
------------	---	-------

48 1. 40 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H, CH_2CH_3)
 1. 76 (s, 9H, C(CH₃)₃)
 3. 30 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H, CH_2CH_3)
 7. 19 (s, 1H, Pyrimidine ring)
 7. 72 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)
 8. 43~8. 59 (m, 2H, Pyrazine ring)
 8. 55 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)
 [CDC1₃] 融点113-115℃

49 1. 35 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H, CH_2CH_3)
 2. 24 (s, 3H, CH₃)
 3. 20 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H, CH_2CH_3)
 7. 02 (t, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)
 8. 00~8. 60 (m, 5H)
 [CDC1₃] 融点142-144℃

50

融点144-145℃

【0095】

【表26】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [Solvent]	物理的性質
------------	---	-------

51 0. 71~1. 87 (m, 7H)
 1. 38 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H, CH_2CH_3)
 3. 16 (s, 3H, NCH₃)
 3. 26 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H, CH_2CH_3)
 3. 67 (t, $J=7\text{Hz}$, 2H, NCH₂)
 6. 81 (s, 1H, Pyrimidine ring)
 7. 06 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)
 8. 28~8. 52 (m, 4H, Benzene + Pyrazine rings)
 [CDC1₃] oil

52 3. 28 (s, 6H, N(CH₃)₂)
 6. 89 (s, 1H, Pyrimidine ring)
 7. 69 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)

53

8. 44 (d, $J=3\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring)
 8. 58 (d, $J=3\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring)
 8. 60 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)
 [CDCl₃]

54

融点154-155°C

【0096】

* * 【表27】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
53	2. 94 (s, 6H, Pyrazine-N (CH ₃) ₂) 3. 24 (s, 6H, Pyrimidine-N (CH ₃) ₂) 6. 96 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 66 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 7. 94 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 06 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 54 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) [CDCl ₃]	融点158-160°C
54	3. 22 (s, 6H, N (CH ₃) ₂) 4. 03 (s, 3H, OCH ₃) 6. 94 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 62 (d, $J=7\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 10 (d, $J=3\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 24 (d, $J=3\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 54 (d, $J=7\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) [CDCl ₃]	oil

【0097】

【表28】

〔第2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
55	3. 18 (d, $J=5\text{Hz}$, 3H, NHCH ₃) 3. 33 (s, 6H, N (CH ₃) ₂) 7. 27 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 61 (d, $J=7\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 7. 84 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 7. 14 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 45 (d, $J=7\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 9. 80 (br, 1H, NHCH ₃) [CDCl ₃]	融点153-155°C
56	1. 40 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H, NHCH ₂ CH ₃) 3. 19 (s, 6H, N (CH ₃) ₂) 3. 55 (m, 2H, NHCH ₂ CH ₃) 7. 22 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 48 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 7. 77 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 06 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring)	

55

56

8. 39 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring)9. 77 (br, 1H, NHCH_2CH_3)[CDCl_3]

融点149-151°C

【0098】

* * 【表29】

〔第2表続き〕

化合物 No.	$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
57	1. 41 (d, $J=7\text{ Hz}$, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) 3. 22 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 5. 43 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) 7. 06 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 15 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 06~8. 58 (m, 2H, Pyrazine ring) 8. 59 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring) [CDCl_3]	融点125-128°C
58	0. 93~2. 12 (m, 7H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 3. 22 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 4. 40 (t, $J=6\text{ Hz}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 7. 00 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 59 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 05 (d, $J=2\text{ Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 21 (d, $J=2\text{ Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 53 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H, Benzene ring) [CDCl_3]	oil

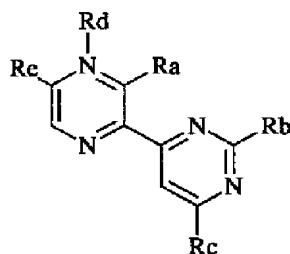
【0099】 〔第2-1表〕

【0100】

【化24】

【0101】

30 〔表30〕



化合物 No.	R a,	R b,	R c ; 他の置換基 (R d, R e)
------------	------	------	------------------------

301	C_2H_5 ,	4- CF_3 -phenyl,	NHCH_3 ; $\text{Re}=\text{Cl}$,	$\text{Rd}=\text{無し}$
302	C_2H_5 ,	4- CF_3 -phenyl,	NHCH_3 ; $\text{Re}=\text{H}$,	$\text{Rd}=\text{O}$
303	C_2H_5 ,	4- CF_3 -phenyl,	morphorino ; $\text{Re}=\text{H}$,	$\text{Rd}=\text{O}$
304	C_2H_5 ,	4- CF_3 -phenyl,	NHC_2H_5 ; $\text{Re}=\text{H}$,	$\text{Rd}=\text{O}$
305	H,	4- CF_3 -phenyl,	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $\text{Re}=\text{H}$,	$\text{Rd}=\text{O}$
306	C_2H_5 ,	4- CF_3 -phenyl,	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{Re}=\text{H}$,	$\text{Rd}=\text{O}$
307	C_2H_5 ,	4- CF_3 -phenyl,	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{Re}=\text{H}$,	$\text{Rd}=\text{O}$

57

- 308 H, 4-CF₃-phenyl, N(CH₃)₂; Re=OCH₃, Rd=無し
 309 H, 4-CF₃-phenyl, N(CH₃)₂; Re=NHC₂H₅, Rd=無し
 310 H, 4-CF₃-phenyl, N(CH₃)₂; Re=NHCH₃, Rd=無し

【0102】

* * 【表31】

〔第2-2表〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
301	1. 38 (t, J=7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 3. 03 (d, J=5Hz, 3H, NHCH ₃) 3. 28 (q, J=7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 5. 23 (b r d, J=5Hz, 1H, NHCH ₃) 6. 82 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 60 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) 8. 41 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) 8. 46 (s, 1H, Pyrazine ring) [C D C l ₃]	○ 1 1
302	1. 43 (t, J=7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 3. 10 (b r, 3H, NHCH ₃) 3. 26 (q, J=7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 5. 42 (b r, 1H, NHCH ₃) 6. 86 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 71 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) 8. 22 (d, J=4Hz, 1H, Pyrazine ring) 8. 37 (d, J=4Hz, 1H, Pyrazine ring) 8. 55 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) [C D C l ₃]	融点 151-153°C

【0103】

【表32】

〔第2-2表続き〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
303	1. 41 (t, J=7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 3. 24 (q, J=7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3. 71 (s, 8H, Morpholine ring) 6. 99 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 63 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) 8. 10 (d, J=4Hz, 1H, Pyrazine ring) 8. 27 (d, J=4Hz, 1H, Pyrazine ring) 8. 45 (d, J=8Hz, 2H, Benzene ring) [C D C l ₃]	融点 94-96°C
304	1. 31 (t, J=7Hz, 3H, NHCH ₂ CH ₃) 1. 43 (t, J=7Hz, 3H, φCH ₂ CH ₃) 3. 21 (q, J=7Hz, 2H, φCH ₂ CH ₃) 3. 54 (m, 2H, NHCH ₂ CH ₃) 5. 13 (b r, 1H, NHCH ₂ CH ₃)	

59

60

6. 73 (s, 1H, Pyrimidine ring)
 7. 59 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)
 8. 07 (d, $J=4\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring)
 8. 24 (d, $J=4\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring)
 8. 43 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring)

[CDCl₃]

融点199-201°C

【0104】

* * 【表33】

〔第2-2表統計〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
305	3. 27 (s, 6H, N(CH ₃) ₂) 7. 44 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 71 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 10~8. 50 (m, 2H, Pyrazine ring) 8. 51 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 9. 30 (s, 1H, Pyrazine ring) [CDCl ₃]	融点201-202°C
306	1. 27 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H, N(CH ₃)CH ₂ CH ₃) 1. 39 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H, ϕ CH ₂ CH ₃) 3. 20 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H, N(CH ₃)CH ₂ CH ₃) 3. 21 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H, ϕ CH ₂ CH ₃) 6. 85 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 62 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 10 (d, $J=4\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 28 (d, $J=4\text{Hz}$, 1H, Pyrazine ring) 8. 47 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) [CDCl ₃]	oil

【0105】

※ ※ 【表34】

〔第2-2表統計〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
307		
308	3. 19 (s, 6H, N(CH ₃) ₂) 4. 00 (s, 3H, OCH ₃) 7. 25 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 64 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 23 (s, 1H, Pyrazine ring) 8. 57 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 9. 24 (s, 1H, Pyrazine ring) [CDCl ₃]	融点205-207°C 融点174-175°C

【0106】

【表35】

〔第2-2表統計〕

化合物 No.	$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
309	1. 30 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H, NHCH_2CH_3) 3. 19 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 3. 42 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H, $\text{NHC}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$) 4. 71 (b r, 1H, $\text{NH}\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$) 7. 29 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 69 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 7. 93 (s, 1H, Pyrazine ring) 8. 62 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 9. 01 (s, 1H, Pyrazine ring) [(CDCl ₃)]	融点183-185°C
310	3. 03 (d, $J=5\text{Hz}$, 3H, NHCH_3) 3. 23 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 4. 65 (b r, 1H, NHCH_3) 7. 32 (s, 1H, Pyrimidine ring) 7. 63 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 7. 91 (s, 1H, Pyrazine ring) 8. 57 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H, Benzene ring) 8. 96 (s, 1H, Pyrazine ring) [(CDCl ₃)]	融点199-201°C

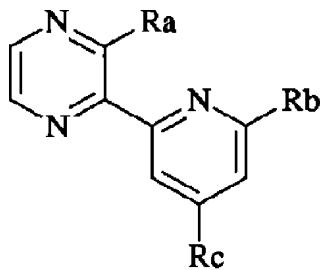
【0107】〔第2-3表〕

【0108】

【化25】

* 【0109】

【表36】



*

化合物No.	R a	R b	R c
401	CH_3	$4-\text{CF}_3-\text{phenyl}$	SCH_3
402	CH_3	$4-\text{Cl-phenyl}$	SCH_3
403	C_2H_5	$4-\text{Cl-phenyl}$	SCH_3
404	C_2H_5	$4-\text{F-phenyl}$	SCH_3
405	C_2H_5	$4-\text{CF}_3-\text{phenyl}$	SCH_3

【0110】

〔第2-4表〕

【表37】

化合物 No.	$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) [S o l v e n t]	物理的性質
------------	--	-------

63

64

401	2.61 (s, 3H), 2.94 (s, 3H) 7.55~7.95 (m, 4H) 8.20 (d, <u>J</u> =8Hz, 2H) 8.46~8.65 (m, 2H, Pyrazine ring) [CDCl ₃]	融点110~115°C
402	2.60 (s, 3H), 2.93 (s, 3H) 7.22~8.13 (m, 6H) 8.40~8.59 (m, 2H) [CDCl ₃]	融点123~125°C
403	8.48~8.36 (m, 2H) 7.96~7.28 (m, 6H) 3.22 (q, 2H, <u>J</u> =7Hz, $\phi-\text{CH}_2\text{CH}_3$) 2.57 (s, 3H, SCH ₃) 1.34 (t, 3H, <u>J</u> =7Hz, $\phi-\text{CH}_2\text{CH}_3$) [CDCl ₃]	融点104~105°C
404	8.49~8.35 (m, 2H) 8.07~6.91 (m, 6H) 3.23 (q, 2H, <u>J</u> =7Hz, $\phi-\text{CH}_2\text{CH}_3$) 2.56 (s, 3H, SCH ₃) 1.34 (t, 3H, <u>J</u> =7Hz, $\phi-\text{CH}_2\text{CH}_3$) [CDCl ₃]	融点89~91°C

【0111】

* * 【表38】

〔第2~4表〕

化合物 No.	¹ H-NMR δ (ppm) 〔S o l v e n t〕	物理的性質
405	8.44 (dd, 2H, <u>J</u> =2Hz) 8.04 (d, 2H, <u>J</u> =8Hz) 7.68~7.49 (m, 4H) 3.23 (q, 2H, <u>J</u> =7Hz, $\phi\text{CH}_2\text{CH}_3$) 2.57 (s, 3H, SCH ₃) 1.37 (t, 3H, $\phi\text{CH}_2\text{CH}_3$) [CDCl ₃]	融点90~91°C

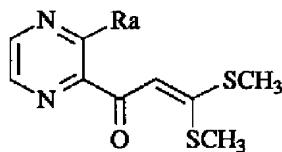
【0112】 〔第3~1表〕

【0114】

【0113】

【表39】

【化26】



化合物No.	R _a	¹ H-NMR δ (ppm) 〔S o l v e n t〕	物理的性質
--------	----------------	---	-------

101	H	3.10 (s, 3H, SCH ₃), 3.15 (s, 3H, SCH ₃),
-----	---	--

65

66

		7. 95 (s, 1H, vinyl), 8. 93~9. 18 (m, 2H, Pyrazine ring), 9. 75 (d, <u>J</u> =1H, Pyrazine ring) [CDCl ₃]	融点155~159°C
102	CH ₃	2. 75 (s, 6H, SCH ₃), 3. 07 (s, 3H, CH ₃), 7. 40 (s, 1H, vinyl), 8. 53 (d, <u>J</u> =2. 6Hz, 1H, Pyrazine ring) 8. 63 (d, <u>J</u> =2. 6Hz, 1H, Pyrazine ring) [CDCl ₃]	融点102~104°C
103	C ₂ H ₅	1. 58 (t, <u>J</u> =8Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2. 79 (s, 6H, SCH ₃), 3. 45 (q, <u>J</u> =8Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 7. 36 (s, 1H, vinyl), 8. 58 (d, <u>J</u> =2. 4Hz, 1H), 8. 73 (d, <u>J</u> =2. 4Hz, 1H) [CDCl ₃]	融点87~89°C

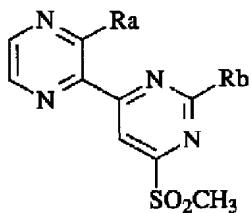
【0115】〔第3-2表〕

【0116】

【化27】

*【0117】

20 【表40】



化合物No. Ra, Rb

¹H-NMR δ (ppm)

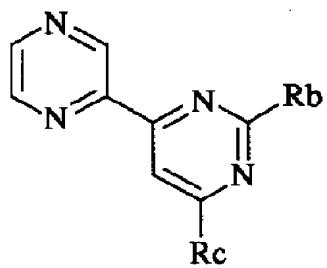
[S o l v e n t]

物理的性質

201	C ₂ H ₅ , 4-CF ₃ -phenyl	1. 43 (t, <u>J</u> =7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 3. 34 (s, 3H, SO ₂ CH ₃), 3. 40 (q, <u>J</u> =7Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 7. 16 (s, 1H, Pyrimidine ring), 7. 65~7. 79 (m, 2H), 8. 47~8. 65 (m, 4H) [CDCl ₃]	融点210~211°C
202	C ₂ H ₅ , 4-F-phenyl	1. 42 (t, <u>J</u> =8Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 3. 32 (s, 3H, SO ₂ CH ₃), 3. 35 (q, <u>J</u> =8Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 6. 96~7. 25 (m, 3H), 8. 29~8. 55 (m, 4H), [CDCl ₃]	融点189~190°C

【0118】前記スキームあるいは実施例に準じて合成
される本発明化合物を前記実施例で合成した化合物を含むものではない。

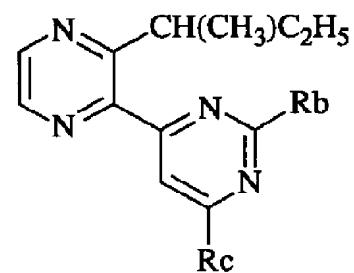
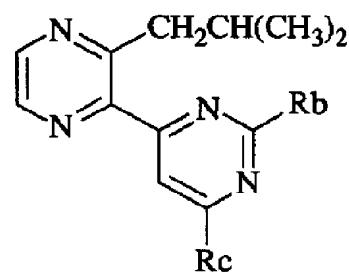
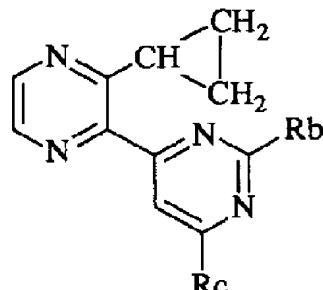
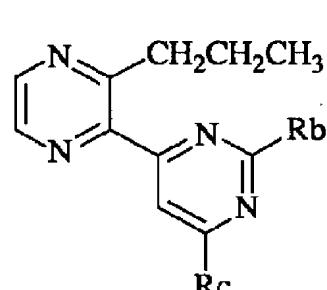
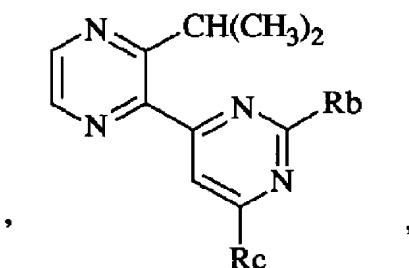
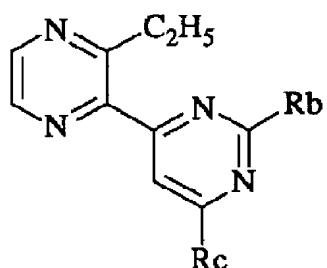
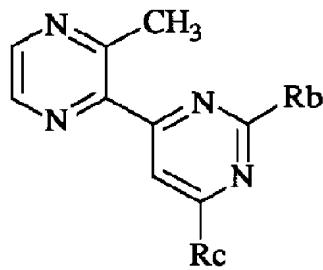
67

【0119】〔第4表〕
【0120】

* 【化28】

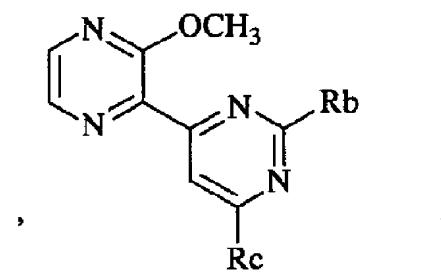
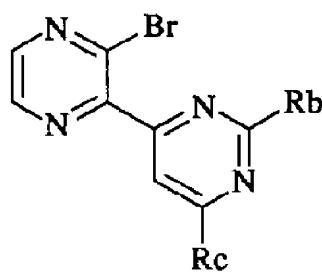
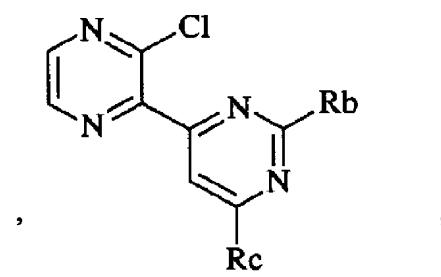
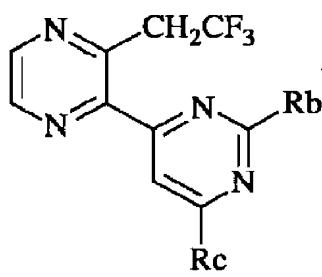
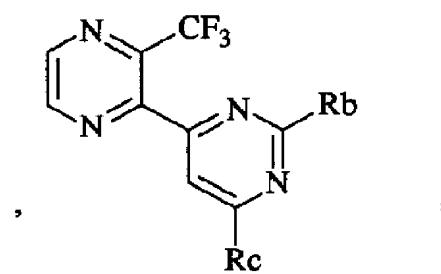
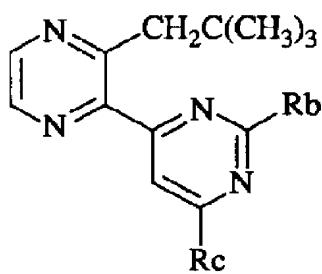
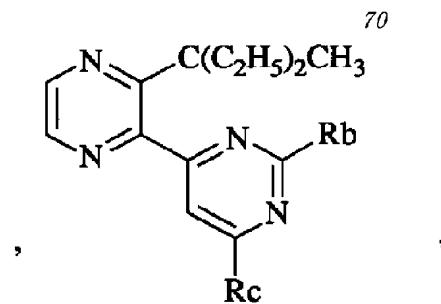
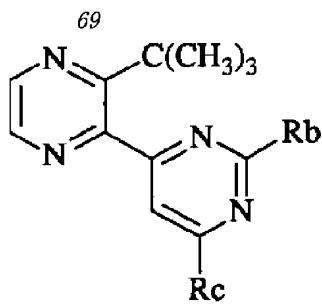
68

*



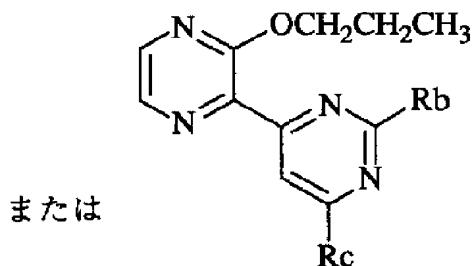
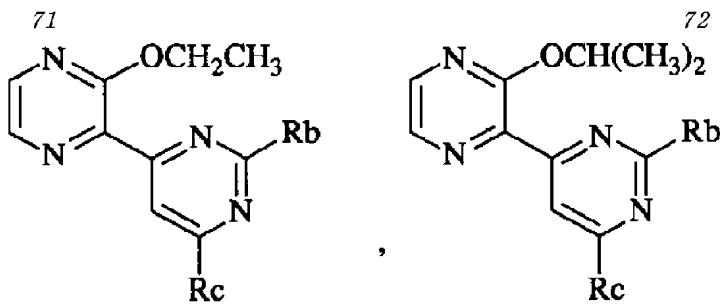
【0121】

【化29】



【0122】

40 【化30】



* * 【表41】

【0123】

R b	R c
phenyl	SCH ₃
4-F-phenyl	SClI ₃
4-Cl-phenyl	SCH ₃
4-Br-phenyl	SCH ₃
4-I-phenyl	SCH ₃
4-CF ₃ -phenyl	SCH ₃
3-F-phenyl	SCH ₃
3-Cl-phenyl	SCH ₃
3-Br-phenyl	SCH ₃
3-I-phenyl	SCH ₃
3-CF ₃ -phenyl	SCH ₃
2-F-phenyl	SCH ₃
2-Cl-phenyl	SCH ₃
2-Br-phenyl	SCH ₃
2-I-phenyl	SCH ₃
2-CF ₃ -phenyl	SCH ₃
2-CH ₃ -phenyl	SCH ₃
3-CH ₃ -phenyl	SCH ₃
4-CH ₃ -phenyl	SCH ₃
4-OCH ₃ -phenyl	SCH ₃
4-OCH ₂ H-phenyl	SCH ₃
4-F-phenyl	OCH ₃
4-Cl-phenyl	OCH ₃

【0124】

【表42】

〔第4表続き〕

R b	R c
-----	-----

4-B r - p h e n y l	OCH ₃
4-CF ₃ - p h e n y l	OCH ₃
4-O CF ₃ - p h e n y l	OCH ₃
2-p y r i d y l	SCH ₃
3-p y r i d y l	SCH ₃
4-p y r i d y l	SCH ₃
2-t h i e n y l	SCH ₃
3-t h i e n y l	SCH ₃
b e n z y l	SCH ₃
5-CF ₃ - 2-p y r i d y l	SCH ₃
5-C 1 - 2-p y r i d y l	SCH ₃
6-CF ₃ - 3-p y r i d y l	SCH ₃
6-C 1 - 3-p y r i d y l	SCH ₃
4-p y r i d y l	OCH ₃
5-C 1 - 2-p y r i d y l	OCH ₃
5-CF ₃ - 2-p y r i d y l	OCH ₃
4-CF ₃ - p h e n y l	SC ₂ H ₅
4-C 1 - p h e n y l	SC ₂ H ₅
4-F - p h e n y l	SC ₂ H ₅
4-B r - p h e n y l	SC ₂ H ₅
4-O CF ₃ - p h e n y l	SC ₂ H ₅
4-CF ₃ - p h e n y l	OC ₂ H ₅

【0 1 2 5】

【表4 3】

〔第4表続き〕

R b	R c
4-C 1 - p h e n y l	OC ₂ H ₅
4-F - p h e n y l	OC ₂ H ₅
4-B r - p h e n y l	OC ₂ H ₅
4-O CF ₃ - p h e n y l	OC ₂ H ₅
4-C 1 - p h e n y l	SCH(CH ₃) ₂
4-CF ₃ - p h e n y l	SCH(CH ₃) ₂
4-F - p h e n y l	SCH(CH ₃) ₂
4-C 1 - p h e n y l	OCH(CH ₃) ₂
4-CF ₃ - p h e n y l	OCH(CH ₃) ₂
4-F - p h e n y l	OCH(CH ₃) ₂
2-F - 4-CF ₃ - p h e n y l	SCH ₃
3-F - 4-CF ₃ - p h e n y l	SCH ₃
3, 4-d i - F - p h e n y l	SCH ₃
2, 4-d i - F - p h e n y l	SCH ₃
3, 4-d i - C 1 - p h e n y l	SCH ₃
2, 4-d i - C 1 - p h e n y l	SCH ₃
2-F - 4-C 1 - p h e n y l	SCH ₃
4-C 1 - p h e n y l	OC(CH ₃) ₃
4-F - p h e n y l	OC(CH ₃) ₃
4-CF ₃ - p h e n y l	OC(CH ₃) ₃
4-C 1 - p h e n y l	N(CH ₃) ₂

75

4-F-phenyl

76

N(CH₃)₂

【0126】

* * 【表44】

〔第4表続き〕

R b	R c
4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₃) ₂
4-Br-phenyl	N(CH ₃) ₂
4-Cl-phenyl	NHCH ₃
4-F-phenyl	NHCH ₃
4-CF ₃ -phenyl	NHCH ₃
4-Br-phenyl	NHCH ₃
4-F-phenyl	NHC ₂ H ₅
4-Cl-phenyl	NHC ₂ H ₅
4-Br-phenyl	NHC ₂ H ₅
4-CF ₃ -phenyl	NHC ₂ H ₅
4-F-phenyl	NCH(CH ₃) ₂
4-Cl-phenyl	NCH(CH ₃) ₂
4-Br-phenyl	NCH(CH ₃) ₂
4-CF ₃ -phenyl	NCH(CH ₃) ₂
4-F-phenyl	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃
4-Cl-phenyl	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃
4-Br-phenyl	NIIC ₂ I ₂ CII ₂ CII ₃
4-CF ₃ -phenyl	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃
4-F-phenyl	NHC(CH ₃) ₃
4-Cl-phenyl	NHC(CH ₃) ₃
4-Br-phenyl	NHC(CH ₃) ₃
4-CF ₃ -phenyl	NHC(CH ₃) ₃

【0127】

【表45】

〔第4表続き〕

R b	R c
4-F-phenyl	NHCH ₂ CH=CH ₂
4-Cl-phenyl	NHCH ₂ CH=CH ₂
4-Br-phenyl	NHCH ₂ CH=CH ₂
4-CF ₃ -phenyl	NHCH ₂ CH=CH ₂
4-F-phenyl	NHCH ₂ C≡CH
4-Cl-phenyl	NHCH ₂ C≡CH
4-Br-phenyl	NHCH ₂ C≡CH
4-CF ₃ -phenyl	NHCH ₂ C≡CH
4-F-phenyl	N(C ₂ H ₅) ₂
4-Cl-phenyl	N(C ₂ H ₅) ₂
4-Br-phenyl	N(C ₂ H ₅) ₂
4-CF ₃ -phenyl	N(C ₂ H ₅) ₂
4-F-phenyl	NH ₂
4-Cl-phenyl	NH ₂
4-Br-phenyl	NH ₂

77

4-CF ₃ -phenyl	NH ₂
4-F-phenyl	N(CH(CH ₃) ₂) ₂
4-Cl-phenyl	N(CH(CH ₃) ₂) ₂
4-Br-phenyl	N(CH(CH ₃) ₂) ₂
4-CF ₃ -phenyl	N(CH(CH ₃) ₂) ₂
4-F-phenyl	N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂
4-Cl-phenyl	N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂

78

【0128】

* * 【表46】

〔第4表続き〕

R b	R c
4-Br-phenyl	N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂
4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂
4-F-phenyl	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
4-Cl-phenyl	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
4-Br-phenoxy	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
4-F-phenyl	N(CH ₂ C≡CH) ₂
4-Cl-phenyl	N(CH ₂ C≡CH) ₂
4-Br-phenyl	N(CH ₂ C≡CH) ₂
4-CF ₃ -phenyl	N(CH ₂ C≡CH) ₂
4-F-phenyl	Q ₁
4-Cl-phenoxy	Q ₁
4-Br-phenyl	Q ₁
4-CF ₃ -phenyl	Q ₁
4-F-phenyl	Q ₂
4-Cl-phenyl	Q ₂
4-Br-phenyl	Q ₂
4-CF ₃ -phenyl	Q ₂
4-F-phenyl	Q ₃
4-Cl-phenyl	Q ₃
4-Br-phenyl	Q ₃
4-CF ₃ -phenyl	Q ₃

【0129】

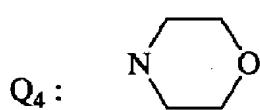
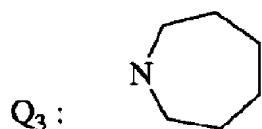
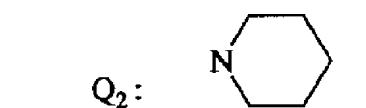
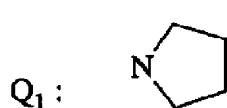
※ ※ 【表47】

〔第4表続き〕

R b	R c
4-F-phenyl	Q ₄
4-Cl-phenyl	Q ₄
4-Br-phenyl	Q ₄
4-CF ₃ -phenyl	Q ₄

【0130】但し、第4表中のQ₁、Q₂、Q₃ および
Q₄ は以下を表す。【0131】
【化31】

79



【0132】本発明化合物を除草剤として施用するにあたっては、一般には適当な担体、例えばクレー、タルク、ペントナイト、珪藻土、ホワイトカーボン等の固体担体あるいは水、アルコール類（イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、エーテル類（アニソール等）、ケトン類（シクロヘキサン、イソホロソ等）、エステル類（酢酸ブチル等）、酸アミド類（N-メチルピロリドン等）またはハロゲン化炭化水素類（クロルベンゼン等）などの液体担体と混用して適用することができ、所望により界面活性剤、乳化剤、分散剤、浸透剤、展着剤、増粘剤、凍結防止剤、固結防止剤、安定剤などを添加し、液剤、乳剤、水和剤、

20

ドライフロアブル剤、フロアブル剤、粉剤、粒剤等任意の剤型にて実用に供することができる。

【0133】また、本発明化合物は必要に応じて製剤または散布時に他種の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、共力剤などと混合施用しても良い。特に、他の除草剤と混合施用することにより、施用薬量の減少による低コスト化、混合薬剤の相乗作用による殺草スペクトラムの拡大や、より高い殺草効果が期待できる。この際、同時に複数の公知除草剤との組み合わせも可能である。本発明化合物と混合使用する除草剤の種類としては、例えば、ファーム・ケミカルズ・ハンドブック（Farm Chemicals Handbook）1993年版に記載されている化合物などがある。

30

【0134】本発明化合物の施用薬量は適用場面、施用時期、施用方法、栽培作物等により差異はあるが一般には有効成分量としてヘクタール（ha）当たり0.0001～10kg程度、好ましくは0.001～5kg程度が適当である。次に具体的に本発明化合物を用いる場合の製剤の配合例を示す。但し本発明の配合例は、これらのみに限定されるものではない。なお、以下の配合例において「部」は重量部を意味する。

40

【0135】〔水和剤〕

本発明化合物 5～80部
固体担体 10～85部
界面活性剤 1～10部
その他 1～5部

その他として、例えば固結防止剤などがあげられる。

50

本発明化合物 No. 11 35部

【0136】〔乳 剤〕

本発明化合物	1～30部
液体担体	30～95部
界面活性剤	5～15部
〔フロアブル剤〕	
本発明化合物	5～70部
液体担体	15～65部
界面活性剤	5～12部
その他	5～30部

その他として、例えば凍結防止剤、増粘剤等があげられる。

【0137】〔粒状水和剤（ドライフロアブル剤）〕

本発明化合物	20～90部
固体担体	10～60部
界面活性剤	1～20部
〔粒 剤〕	
本発明化合物	0.1～10部
固体担体	90～99.99部
その他	1～5 部

【0138】〔配合例1〕水和剤

本発明化合物 No. 11	50部
ジークライトPFP	43部
(カオリニ系クレー：ジークライト工業（株）商品名)	
ソルポール5050	2部
(アニオン性界面活性剤：東邦化学工業（株）商品名)	
ルノックス1000C	3部
(アニオン性界面活性剤：東邦化学工業（株）商品名)	
カーブレックス#80（固結防止剤）	2部
(ホワイトカーボン：塩野義製薬（株）商品名)	

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

【0139】〔配合例2〕乳 剤

本発明化合物 No. 7	3部
キシレン	76部
イソホロソ	15部
ソルポール3005X	6部
(非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学工業（株）商品名)	

以上を均一に混合して乳剤とする。

【0140】〔配合例3〕フロアブル剤

本発明化合物 No. 11 35部

81

アグリゾールS-711 —————— 8部
 (非イオン性界面活性剤:花王(株)商品名)
 ルノックス1000C —————— 0.5部
 (アニオニン性界面活性剤:東邦化学工業(株)商品名)
 1%ロドポール水 —————— 20部
 (増粘剤:ローン・ブーラン社商品名)
 エチレングリコール(凍結防止剤) —————— 8部
 水 —————— 28.5部

以上を均一に混合して、フロアブル剤とする。

【0141】[配合例4]粒状水和剤(ドライフロアブル剤)

本発明化合物 No. 17 —————— 75部
 イソパンNo.1 —————— 10部
 (アニオニン性界面活性剤:クラレイソプレンケミカル(株)商品名)
 パニレックスN —————— 5部
 (アニオニン性界面活性剤:山陽国策パルプ(株)商品名)
 カープレックス#80 —————— 10部
 (ホワイトカーボン:塩野義製薬(株)商品名)

以上を均一に混合微粉碎してドライフロアブル剤とする。

【0142】[配合例5]粒 剤

本発明化合物 No. 12 —————— 0.1部
 ペントナイト —————— 55.0部
 タルク —————— 44.9部

以上を均一に混合粉碎した後、少量の水を加えて攪拌混合捏和し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤にする。

【0143】使用に際しては上記水和剤、乳剤、フロアブル剤、粒状水和剤は水で50~1000倍に希釈して、有効成分が1ヘクタール(ha)当たり0.0001~10kgになるように散布する。次に、本発明化合物の除草剤としての有用性を以下の試験例において具体的に説明する。

【0144】[試験例-1]土壤処理による除草効果試験

縦21cm、横13cm、深さ7cmのプラスチック製箱に殺菌した洪積土壌を入れ、オオイヌノフグリ、ハコベ、コムギ、ビートの種子をそれぞれスッポト状に播種し、約1.5cm覆土した。各植物が2~3葉期に達したとき、有効成分量が所定の割合となるように茎葉部へ小型スプレーで均一に散布した。散布の際の薬液は、前記配合例等に準じて適宜調整された水和剤を水で希釈して用いた。薬液散布3週間後に各種雑草および作物に対する除草効果を下記の判定基準に従い目視により調査した。結果を第5表に示す。

【0145】判定基準

5-殺草率 90%以上(ほとんど完全枯死)

4-殺草率 70~90%

3-殺草率 40~70%

82

2-殺草率 20~40%
 1-殺草率 5~20%
 0-殺草率 5%以下(ほとんど効力なし)
 なお、各表中の記号は次の意味を示す。
 A(オオイヌノフグリ)、B(ハコベ)、a(コムギ)、b(ビート)

【0146】

【表48】

[第5表] 茎葉処理による除草効果

化合物 No.	薬量 (kg/ha)	A	B	a	b
6	0.63	5	4	0	3
7	0.63	5	3	0	5
9	0.63	5	3	0	1
10	0.63	5	5	0	5
11	0.63	5	5	0	5
12	0.63	5	4	0	5
17	0.63	5	5	0	5
18	0.63	5	5	0	5

【0147】[試験例-2]湛水条件における雑草発生期前処理による除草効果試験

1/5000アールのワグネルポット中に沖積土壌を入れた後、水を入れて混和し水深4cmの湛水条件とした。ノビエ、コナギ、キカシグサの種子を上記のポットに播種した後、2.5葉期のイネ苗を移植した。ポットを20~30℃の室温内に置いて植物を育成し、播種1日後に水面へ所定薬量になるように薬剤希釈液をメスピペットで滴下処理した。薬液滴下後3週間に各種雑草およびイネに対する除草効果を試験例-1の判定基準に従って調査した。結果を第6表に示す。

【0148】なお、各表中の記号は次の意味を示す。

C(ノビエ)、D(コナギ)、E(キカシグサ)、c(移植イネ)

【0149】

【表49】

〔第6表〕水田における除草効果

化合物 No.	葉量 (kg/ha)	C	D	E	c
4	1. 0	5	5	5	0
6	0. 25	5	5	5	0
7	0. 25	5	5	5	0
10	1. 0	5	5	5	0
11	0. 25	5	5	5	0
12	0. 25	5	5	5	0
17	0. 25	5	5	5	0
18	1. 0	5	5	5	0

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 施内整理番号 F I 技術表示箇所
 C 07D 409/14 239 7602-4C

(72)発明者 繩巻 勲
 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470日産化
 学工業株式会社生物科学研究所内
 (72)発明者 渡辺 重臣
 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470日産化
 学工業株式会社生物科学研究所内

(72)発明者 石川 公広
 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470日産化
 学工業株式会社生物科学研究所内
 (72)発明者 伊藤 洋一
 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470日産化
 学工業株式会社生物科学研究所内